

特约稿

海洋生物物质纤维材料的开发与研究

王兵兵, 薛志欣, 付永强, 孔庆山, 纪全, 夏延致*

(青岛大学纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地, 青岛 266071)

摘要: 海洋生物物质多糖拥有来源丰富可再生、可生物降解、快速的凝胶性能和良好的生物相容性等优异性能, 被广泛应用作药物缓释、组织工程支架、医用敷料等领域, 但国内外对于其在功能纤维的制备和应用等方面的研究尚处于初级阶段。结合本课题组已经取得的海洋生物物质纤维制备的成果, 本文对具有代表性的海洋生物物质纤维材料——海藻酸盐纤维和卡拉胶纤维的开发和研究进行了探讨, 着重介绍了海藻酸盐和卡拉胶的结构特点、流变特性及其与纺丝流程之间的关系, 同时探讨了不同类型的海洋生物物质纤维的制备、改善纤维性能的方法和最佳的制备工艺条件。

关键词: 海藻酸盐; 卡拉胶; 湿法纺丝; 静电纺丝

引言

海洋生物物质高分子主要包括海藻酸盐、甲壳素等。其中甲壳素的研究已经较为深入, 而海藻酸盐的研究则是初具规模; 此外卡拉胶作为一种广受关注的可生物降解的环境友好材料, 也逐渐受到重视。本文着重探讨了包括海藻酸盐纤维和卡拉胶纤维在内的海洋生物物质纤维的开发与研究现状。

海藻酸盐纤维材料的主要成分海藻酸钠作为一种重要的海洋生物资源, 是从海带、马尾藻等褐藻类植物中提取的天然多糖高分子共聚物, 来源丰富, 是环境友好材料, 分子中具有多种功能基团, 随着材料科学和生物医学的深入研究, 海藻酸盐作为生物医用载体材料前景十分广阔^[1-3]。我国具有丰富的海藻资源, 是世界第一海带养殖大国, 淡干海藻年总产量约占世界总产量的一半, 海藻酸钠年产量出口量居世界第一。国家历来重视海藻科学, 海藻深加工技术已被列入海洋领域的863研究和开发计划, 作为海洋生物材料研究的重要方面, 海藻酸盐的深层次开发面临新的机遇和巨大挑战, 近年来, 通过物理和化学方法改性得到的新型海藻酸盐功能材料层出不穷^[4-9]。

卡拉胶是从红藻的角叉菜属(*Chondrus*)、杉藻属(*Gigartina*)、麒麟菜属(*Eucheuma*)及沙菜属(*Hypnea*)等多种海藻中提取的海藻多糖的统称, 是世界三大海藻胶工业产品(琼胶、卡拉胶、褐藻胶)之一^[7]。它的结构和性质与海藻酸盐有很多相似之处, 在纤维的制备应用方面有着极大潜力^[8]。

1 海洋生物物质纤维简介及其研究进展

1.1 海藻酸盐纤维简介及其研究进展

1.1.1 海藻酸钠结构及凝胶机理 海藻酸主要是从天然褐藻中提取的, 是由 β -D-甘露糖醛酸(M)和 α -L-古罗糖醛酸(G)经过1,4键合形成的一种电荷密度较高的无规线性嵌段共聚物, 其中G单元和M单元是在C-5位的立体异构体, 二者的区别为C-5上羧基位置的不同, 因此它们聚合后的空间结构和理化性

收稿: 2011-06-14; 修回: 2011-07-04;

基金项目: 863 国家重点基金项目(2010AA093701), 山东省自主创新成果转化重大专项(2008ZHZX1A1202); 国家自然科学基金青年基金(50803030);

作者简介: 王兵兵(1983—), 男, 博士研究生, E-mail: qduwbb@163.com;

*通讯联系人: qdx yzh@163.com.

质差异很大。 G 单元中的羧酸位于 $C-C-O$ 的三角形的顶上, 相对于 M 单元具有更大的活性, 但 M 单元的生物相容性较 G 单元优良。根据 GM 单元的链接方式不同, 海藻酸整个分子链由 3 种片段构成: 聚甘露糖醛酸片段 (MM)、聚古罗糖醛酸片段 (GG) 和甘露糖醛酸—古罗糖醛酸杂合段 (MG), 结构见图 1。其中均聚的 M 嵌段是以 $1e-4e$ 两个平伏键的糖苷键相连成的, 其构象接近晶体结构中的双折叠螺旋状, 两 M 的 $O(5)$ 和 $O(3)-H$ 间存在链内氢键, 因 $O-5$ 是环内氧, 故此氢键较弱, 使得 MM 嵌段的韧性较大, 易弯曲。均聚的 G 嵌段为双折叠螺旋构象, 两 G 间以 $1a-4a$ 两个直立键的糖苷键相连而成, $O(2)-H$ 和 $O(6)$ 间存在链内氢键, 由于 $O(6)$ 为羧基氧, 分子负电荷比 M 的环内氧大, 结合更紧密, 呈锯齿状, 不易弯曲, 灵活性低。在水溶液中海藻酸盐的弹性按 MG 、 MM 、 GG 的顺序依次减少, 且 MG 嵌段在 pH 较低时比其它两种嵌段共聚物的溶解性能更好。

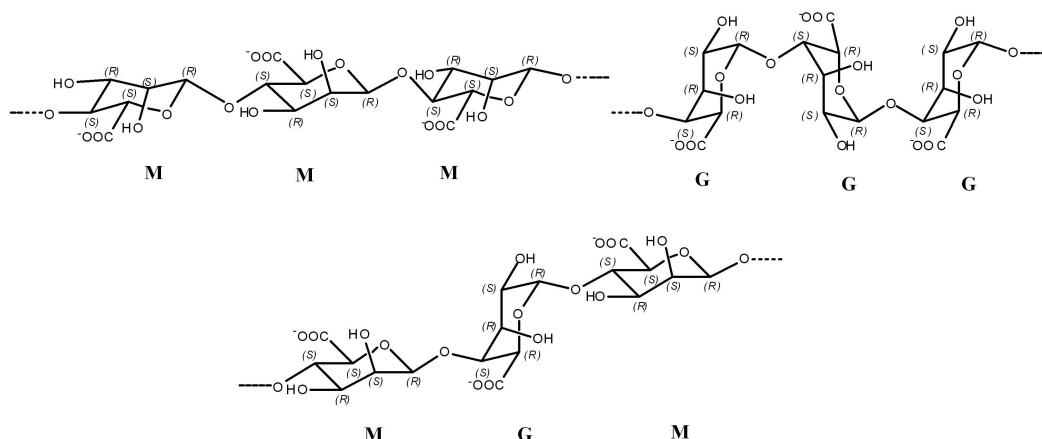


图 1 海藻酸钠的化学结构

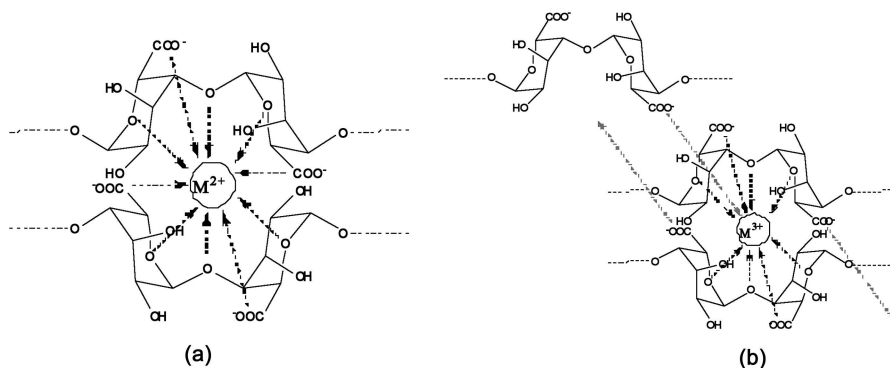
Figure 1 Chemical structure of alginate

海藻酸钠在 pH 值 5.8~7.5 之间可吸水膨胀, 溶解成均匀透明的液体, pH 为 5.8 以下时其水溶性下降, 并逐渐形成凝胶, pH 降到 3.0 以下时, 海藻酸则脱水析出。

当水溶性的海藻酸盐与多价金属离子 (M^{2+} 如 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等, M^{3+} 如 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等) 混合后, 会发生凝胶作用, 其中海藻酸盐与二价离子的凝胶性主要依赖于 G 区的数量和长度。海藻酸钠大分子中两均聚的 G 嵌段经过协同作用相结合, 中间形成了钻石形的亲水空间, 而当这些空间被 M^{2+} 占据时, M^{2+} 与 G 上的多个 O 原子发生螯合作用, 使得海藻酸链间结合得更紧密, 协同作用更强, 链链间的相互作用最终将会导致三维网络结构即凝胶的形成。而在此三维网络结构中, M^{2+} 像鸡蛋一样位于蛋盒中, 与 G 嵌段形成了“蛋盒”结构^[9], 如图 2(a) 所示。 M^{3+} 的凝胶机理不同于 M^{2+} , M^{3+} 与 G 单元发生反应时, 除与相邻的 G 单元产生螯合作用外, 还会与“蛋盒”结构外的 G 单元上的羧基产生静电吸引, 从而产生一个相对于 M^{2+} 不稳定的三维的交联网络结构, 所以 M^{3+} 形成的凝胶的强度低于 M^{2+} , 如图 2(b) 所示^[9]。

1.1.2 海藻酸盐纤维的研究进展 1881 年苏格兰化学家 Stanford 首次从海藻中离析、命名了海藻酸, 之后不少学者对其进行了研究, 直至 1929 年美国 Kelco 公司才开始将海藻酸盐作为商品大量生产, 我国 1957 年起首次开始工业化生产, 干燥的褐藻中海藻酸含量超过 40%, 所以有时也将海藻酸称为褐藻酸, 在商业生产中, 为了便于溶解应用和增强储存稳定性, 海藻酸盐的工业化产品主要以海藻酸钠为主。

海藻酸钠的研究主要集中于医用药物缓蚀剂、酶、微生物和哺乳动物干细胞的载体、医用辅料、高吸水性树脂等方面^[10-12], 海藻酸盐纤维制备方面的理论研究比较少, 已经开展的海藻酸盐纤维研究也尚不完善。1944 年, Cefoil 公司的 Speakman 和 Chamberlain 对海藻酸钠通过湿法纺丝制备海藻酸纤维的生产工艺作了详细的报道^[13]。英国的 Courtaulds 公司是世界首家商业化生产海藻酸钙纤维的厂家; 另一家英国公司 Conva Tec 开发出了海藻酸钙钠纤维, 其生产过程中引入了钠离子, 产品在未经离子交换之前已有比较高的吸湿性^[14]。但鉴于当时的科技水平, 不论是海藻酸原料的提纯技术、溶解过滤技术及纺丝工艺和装备都不甚完善; 加上合成高分子的理论与技术的迅猛发展, 生产发展都主要集中到合成纤

图 2 G 单元与 M^{2+} 和 M^{3+} 形成的螯合结构Figure 2 Chelation of (a) M^{2+} -alginate and (b) M^{3+} -alginate

维方面,因此海藻酸盐纤维的发展比较缓慢。

20 世纪 80 年代,世界海藻酸纤维取得了新的进展。1981 年,英国 Steriseal 公司的敷料用海藻酸纤维 Sorbsan 实现了商品化,被广泛用在护理方面,主要用作吸收伤口渗出物的敷料^[15]。目前,已经有超过 10 种类型的海藻酸创伤敷料。

1949 年,Johnson 公司^[16]生产了一种止血外用绷带,它是将大量的非水溶性海藻酸盐浸入到棉纱布或其它纤维材料中制备而成的,而且起支撑作用的纤维材料中还含有在酸性或弱碱性介质中比较稳定的抗菌剂。

1973 年,GB1329693^[17]描述了一种外用绷带的制备方法,它采用海藻酸盐作为止血剂,海藻酸盐与一种特殊的水溶性聚合物相结合,其中海藻酸盐是以薄膜或薄片的形式分散的。这种绷带的优点是,薄膜或薄片形式的海藻酸盐与伤口接触时,缓慢地溶解释放出海藻酸盐,从而起到止血作用。1975 年,GB1394742^[18]描述了一种含一层海藻酸盐针织物的手术用绷带,海藻纤维针织物被粘附在起支撑作用的弹性和伸展性较差的棉布、麻布或合成泡沫上。织物中的海藻材料可以是海藻酸钙或部分钙离子被钠离子取代的海藻酸钙,后一种海藻酸钙又被称为“转换海藻酸钙”,这种“转换海藻酸钙”中钙的含量通常是 3~5%(wt),pH 为 4~7。

Mason 等^[19]在 1983 年发现海藻酸的碱金属盐和甘油的水溶性水溶胶是一种极好的医用敷料。这种水凝胶干燥后可以形成附着性好、无毒且柔软的保护膜,可以用水冲洗掉。而且,这种水凝胶与药物的相容性好,因此也可以作为药物的载体。

Fred C. Aldred 公司^[20]于 1983 年利用海藻酸盐湿法纺丝的方法制备了医用绷带材料。其纺丝过程为:首先海藻酸钠溶于去离子水形成水溶液,加入次氯酸钠和足量的亚硫酸钠改性,经过过滤、脱泡及静置等过程,然后将海藻酸钠溶液经过 75 μ m 孔径的喷丝设备挤入 0.8%氯化钙溶液成纤。初生的海藻酸钙纤维在 100 $^{\circ}$ C 水蒸汽中进行 2 倍牵伸,然后水洗得到平均单纤度约为 2.5dtex 的海藻酸钙纤维。

Tong^[21]1985 年申请专利对 Fred C. Aldred 的纺丝工艺进行了改进研究,该专利利用氯化钙作为海藻酸钠的凝固浴,将经过蒸汽牵伸、水洗但未干燥的海藻酸钙纤维制成具有一定粘结的无纺布结构,但没有解决海藻酸纤维凝固过程中的粘结问题,而且得到的纤维材料强力非常低。

Wren 等^[22]于 1990 年公开了一种医用敷料的制备方法。这种医用敷料含有两层结构,底层为具有半透性的材料,表层为海藻酸钙和海藻酸钠纤维,海藻酸钙提供水不溶性,海藻酸钠提供水溶性,其中钙/钠比例为 80:20 时性能最佳。他们主要研究了如何控制一定的钙钠比例的纤维制备。

Scherr^[23]在 1995 年制备了一系列含有海藻纤维层的医用纱布。其海藻纤维层的海藻酸盐为海藻酸钠、海藻酸钙以及两者的混合物,而海藻纤维层可以用机织、针织或无纺布法得到,用作起支撑作用的非海藻纤维层为丙酸盐/棉混纺织物或聚氨酯泡沫层。Scherr 用针刺的方法将海藻纤维织物层和底层紧密地贯穿结合在一起制得了医用纱布,这种医用纱布在处理伤口时表现出了更好的吸收性和稳固性,并且在使用时不需要使用粘合剂或其它的织物来将海藻纤维织物固定在伤口上。

Griffiths 等^[24]在 1997 年采用在海藻酸中添加一种或多种药剂的方法制备具有缓释药物作用的海藻酸纤维。经过一定时间这种纤维内部的各种药物会以某种方式缓慢地传送到纤维表面,然后再快速地被释放出来。

2000 年, Sayag 和 Thomas 等^[25]通过实验证明了海藻酸盐纤维治疗溃疡的良好效果,他们发现有 74% 的病人在使用海藻酸盐纤维后溃疡面积缩小了 40%,而使用传统纱布的病人中,只有 42% 的病人能达到同样疗效,海藻酸盐纤维比传统敷料的疗效平均要高出 8 个星期。

2002 年,德国 Zimmer 公司的全资分公司 Alceru Schwarza 公司将纤维素与海藻酸共混制成 SeaCell 纤维^[26]。另一著名品牌 Kaisoutan 纤维是通过把海藻炭化后加入涤纶或尼龙纤维,然后与棉或毛混纺,生产出机织物或尼龙织物。

2004 年, Iwasaki 等^[27]制备了海藻酸钙与壳聚糖共混纤维并研究了共混纤维的软骨细胞粘附性能。

2007 年, Mikdajczyk 等^[28]制备了适合纺织加工的高吸附性的海藻酸纤维并阐述了制备工艺对纤维参数的影响。

2009 年, Kauffman^[29]等研制了一种由 10, 12-二十五碳二炔酸和海藻酸钠混纺的变色型海藻酸钙纤维。在受到温度或溶剂等外界刺激时,该纤维由蓝色变为红色。但是制备工艺尚需简化。

国内外对于海藻酸盐纤维的理论和应用研究已经开展,但较为成熟的纯海藻酸盐纤维制备技术尚需继续开发。

1.2 卡拉胶纤维简介及其研究进展

1.2.1 卡拉胶结构与凝胶机理 卡拉胶的分子结构是由硫酸酯化或非硫酸酯化的半乳糖和 3, 6-脱水半乳糖通过 α -1, 3-糖苷键和 β -1, 4-糖苷键交替连接而成线形多糖化合物^[30]。所以其多糖单位中大多含有一个或者两个硫酸酯基,多糖链中总硫酸酯基含量约为 15% ~ 40%,而且硫酸酯基的数目及位置与卡拉胶的胶凝性密切相关^[31]。根据其半乳糖残基上硫酸酯基团位置和含量的不同可将卡拉胶分为 κ 族和 λ -族^[32], κ -族包含 κ -型、 ι -型、 μ -型和 ν -型等类型, λ -族包含 λ -型、 θ -型和 ϵ -型等类型, ω -型是一种新型卡拉胶^[33]。

从结构上看, μ -型和 κ -型卡拉胶非常相似。用 D-半乳糖-6-硫酸酯取代 κ -卡拉胶中的脱水半乳糖即为 μ -型卡拉胶,所以 μ -卡拉胶通常被认为是 κ -卡拉胶的生物学前体。工业上通常用碱处理脱水成内醚制 κ -型卡拉胶。 κ -型卡拉胶的水溶液遇到某些阳离子(特别是钾离子)时能形成凝胶,但是 μ -卡拉胶不能^[34]。同样的,通常认为 ι -卡拉胶的生物学前体是 ν -卡拉胶^[35]。 ν -卡拉胶与 μ -卡拉胶的区别在于 1, 4-连接的 C-2 上多一个硫酸基。 ν -卡拉胶不能形成凝胶,但 ι -卡拉胶可以成凝胶。 λ -卡拉胶经碱处理后可以转化为 θ -卡拉胶, λ -卡拉胶和 θ -卡拉胶都没有凝胶性,其中相互转化关系如图 3 所示。

卡拉胶是线性的天然高分子多糖,能溶于水中,形成高粘度的溶液。 κ -型和 ι -型卡拉胶通过双螺旋结构可在水溶液中形成热可逆凝胶^[36](如图 4 所示),其机理为:卡拉胶分子在高温溶液中呈无规线团排布;随着温度降低,分子排布变得有序,形成具有螺旋结构的凝胶;温度再降低,分子排布会进一步形成三维网状结构,变得非常有序;金属离子会促成凝胶作用的发生^[17]。利用卡拉胶优良的凝胶性质和金属离子促进其凝胶的特性,可将卡拉胶溶液从喷丝板挤出到含有金属离子的盐溶液(凝固浴)中,即可得到纤维。

1.2.2 卡拉胶的研究进展 现在,国内外学者对卡拉胶的研究主要集中在两个方面:一方面,卡拉胶具有优良的凝胶性,通过研究卡拉胶的流变行为,与其它物质复合,进一步扩大其在食品工业中的应用^[37, 38];另一方面,近年来,一些学者发现卡拉胶具有很好的生物活性,对卡拉胶的结构进行深入研究,通过降解或复合手段,开发其在医学方面的应用,这也是现在卡拉胶研究的热点^[39]。现在基于卡拉胶的基础研究和应用研究尚无成熟理论涉及卡拉胶纤维的制备方面,卡拉胶纤维的研究开发可以扩展卡拉胶多糖的应用范围。

A ellis 等研究了中性离子和阳离子对 κ -卡拉胶微凝胶的影响,结果表明两者都能使微凝胶颗粒缩小^[40]。王等研究了 κ -卡拉胶与大豆蛋白混合凝胶的流变学行为,结果表明混合体系的弹性模量更大,凝

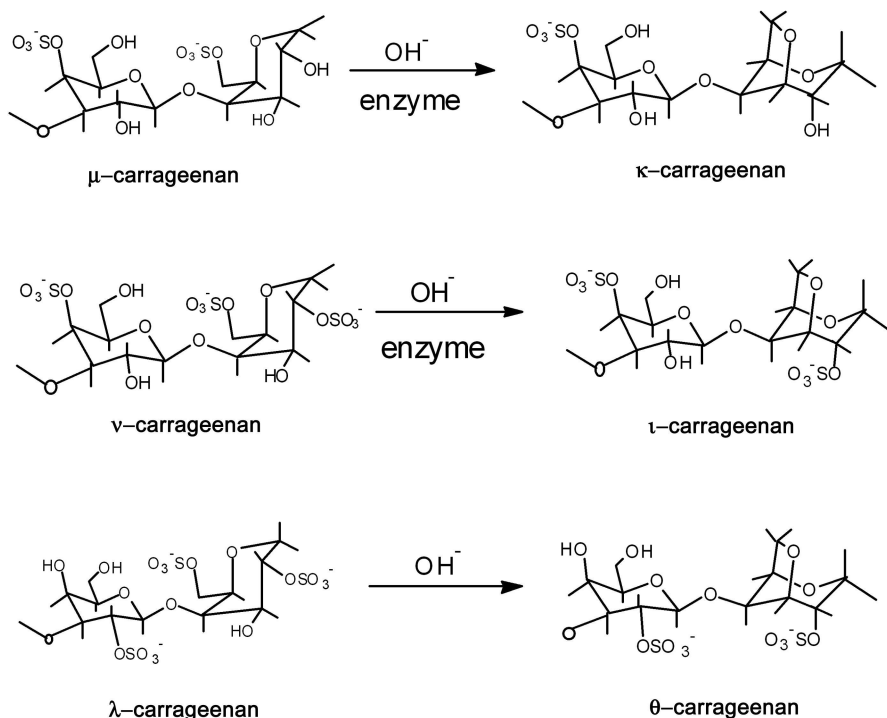


图 3 卡拉胶的转化关系图

Figure 3 Conversion of carrageenan

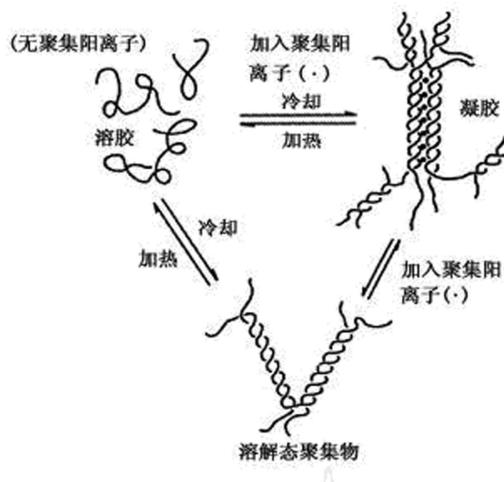


图 4 卡拉胶的双螺旋凝胶结构

Figure 4 Gelation of carrageenan

胶效果更强^[41]。魏等研究了 κ -卡拉胶与魔芋胶共混凝胶的质构特性, 探讨了 κ -卡拉胶与魔芋胶配比、共混胶质量浓度、离子强度、pH 值、 CaCl_2 和 KCl 对 κ -卡拉胶与魔芋胶共混凝胶质构特性的影响, 结果表明, κ -卡拉胶与魔芋胶通过分子间相互作用, 对共混凝胶性能(如硬度、弹性和粘聚性)等具有良好的协同增效性^[42]。邓等对卡拉胶在肉制品中的作用机理及应用做了研究^[43]。Kenthorai 等研究了伯克霍尔德脂肪酶封存于 κ -卡拉胶中的物理和化学稳定性, 结果表明, 脂肪酶在卡拉胶中形成了胶束, 在 pH 为 6~9 之间, 温度在 50°C 以下时, 脂肪酶是稳定的; 同时其在甲醇、乙醇、异丙醇等有机溶剂中也是稳定的^[44]。孙研究了卡拉胶与明胶共混凝胶的热力学特征及微观结构, 得出结论, 明胶与卡拉胶形成的凝胶的热力学特征及分子的不同作用方式随两种大分子的配比、盐浓度、体系的 pH 值的不同而不同^[45]。郭等用水

杨酸对 κ -卡拉胶进行改性并做了研究, 得出结论, 水杨酸与 κ -卡拉胶 G4S 上 6 位羟基反应形成单酯, 有效的提高了 κ -卡拉胶的抗氧化活性^[46]。张等研究了 κ -卡拉胶与黄原胶骨架片的体外释药因素, 探讨了其释药特性, 得出结论, 在纯水和盐酸溶液中, κ -卡拉胶与黄原胶复配作为骨架材料都可以延缓骨架片中药物的释放^[47]。马等 κ -卡拉胶寡糖的抗病毒活性, 结果表明 κ -卡拉胶寡糖对 Vero 细胞毒性极低, 但可干扰单纯疱疹病毒 I 型(HSV-I)活性^[39]。栾等利用酶解法降解 κ -卡拉胶, 得到 κ -卡拉胶寡糖, 分别利用甲酰胺-氯磺酸和二甲基亚砷-甲醇-吡啶法, 得到 κ -卡拉胶寡糖磺化衍生物和 κ -卡拉胶寡糖脱硫酸基衍生物, 从对病毒的直接作用、阻止病毒对细胞的吸附和影响病毒复制与释放 3 个途径初步探讨了 κ -卡拉胶寡糖抗疱疹病毒的机理, 结果表明它们对病毒无直接灭活作用, 也不影响病毒的复制和释放, 但是能够阻止病毒对细胞的吸附, κ -卡拉胶寡糖硫酸基含量与其抗病毒活性二者呈正相关, 而且 κ -卡拉胶寡糖及其磺化衍生物的抗病毒活性主要是通过阻止病毒对细胞的吸附而实现^[48]。李等研究了卡拉胶低聚糖的辐射防护及其作用机制, 结果表明卡拉胶低聚糖对受照射小鼠有明显的辐射防护作用, 其机理可能与其保护造血组织和抗氧化作用有关^[49]。Cierach 等研究了卡拉胶在低脂灌肠中的应用, 得出结论, 卡拉胶作为脂肪替代物, 不仅减少了灌肠在冷藏过程中的重量损失, 同时还增加了灌肠的弹性和口感^[50]。Abad 等研究了在室温下, κ 、 ι 和 λ 三种卡拉胶在固体形态和 1% 溶液状态下的光照降解产物, 通过红外光谱等分析手段得出结论, 三种卡拉胶的光照降解产物受状态的影响差别不大^[51]。王等研究了电解质及非盐物质对 κ -卡拉胶凝胶强度的影响, 结果表明加入 0.1% 的 KH_2PO_4 、 KOH 、 KCl 、 NaH_2PO_4 、 NaOH 和 NaCl 对 0.7% κ -卡拉胶凝胶强度的影响不大, 但加入 0.5% 的 KH_2PO_4 、 KOH 、 KCl 、 NaCl 能显著提高卡拉胶的凝胶强度, 加入 0.5% 的 NaH_2PO_4 、 NaOH 却使卡拉胶凝胶强度略有下降; 4 种非盐物质的加入均使卡拉胶凝胶强度下降, 其影响程度与添加的非盐物质的浓度无关^[52]。

Srinivas 等利用 X 射线衍射法研究了 Ca^{2+} 对 ι -卡拉胶螺线结构的影响, 结果表明 Ca^{2+} 与 ι -卡拉胶形成的结构为右旋的, 交错平行排列的三维网状结构, 分子间以氢键相连^[53]。Núñez-Santiago 等研究了在不同钾离子含量条件下 κ -卡拉胶的流变性质及微观结构, 通过研究发现在高温度和 K^+ 含量少时 κ -卡拉胶溶液的流变学特性为典型的粘弹性溶液, 分子为无规线团大分子; 温度低且 K^+ 含量高时溶液变为凝胶, 强度随浓度变化, 卡拉胶溶液的分子变的有序^[54]。Thrimawithana 等研究了 κ -卡拉胶和 ι -卡拉胶在反离子存在下的结构和流变学性质, 通过探针渗透法研究发现, 卡拉胶系统的“硬度”随阳离子浓度的增加而下降; 通过单轴压缩法测 κ -卡拉胶的杨氏模量, 结果约为同样条件下的剪切模量的 3 倍, ι -卡拉胶与 Ca^{2+} 生产的凝胶的储能模量与其机械性能有着相同的趋势^[55]。Mangione 等研究了 K^+ 和 Na^+ 对 κ -卡拉胶凝胶性质的影响, 通过研究表明 κ -卡拉胶凝胶性质取决于共混溶质的类型, 含有两种离子的凝胶性质取决于两种离子的比例^[56]。Černíková 等对卡拉胶种类对加工干酪粘弹性的影响做了研究, 讨论了在干酪加工过程中, 卡拉胶对干物质含量不同的奶酪的模量的影响^[57]。

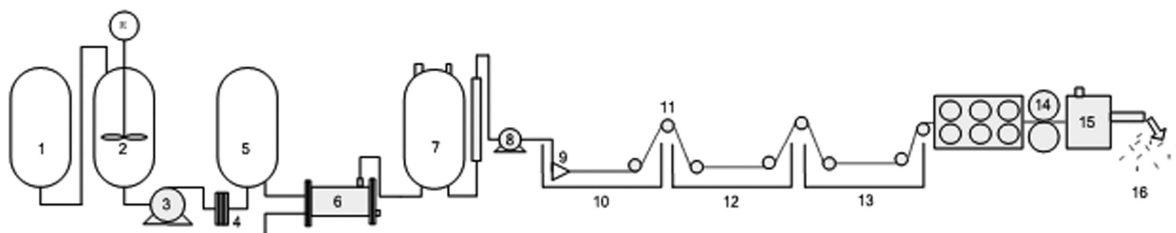
2 湿法纺丝制备海洋生物物质纤维

2.1 海藻酸盐纤维的制备

海藻酸钠溶液粘度相对较大, 随着浓度的增大粘度呈指数级增大, 在较低浓度时就能形成凝胶, 这符合聚合物溶液的临界交叠理论。随着温度的升高, 粘度先减小后增大, 有极小值出现, 表明溶液中有液晶存在。通过对粘流活化能计算发现, 粘度极小值出现的前后粘流活化能变化明显, 表明粘度对温度的敏感性随温度的升高而增加。因此, 海藻酸钠溶液适合湿法纺丝要求, 可以通过控制溶液的浓度和温度来使粘度达到湿纺的要求。

利用自行设计的湿法纺丝设备通过湿法纺丝工艺对海藻酸盐进行纺丝, 制得了海藻酸盐纤维, 并进行了相关的后处理^[58], 纺丝过程如图 5 所示。

通过湿法纺丝离子交联制得的海藻酸盐纤维粗细均匀, 纤维直径约为 $10\mu\text{m}$, 纺丝原液的浓度不同, 导致纺制的纤维束含固量不同, 干燥后得到的纤维截面面积与截面形态也不同。含固量越低, 纤维截面越趋向于扁平。凝固浴的浓度过大时, 纤维的交联过大, 网状结构过致密, 在凝胶过程中水分子及离子



1. 预溶解; 2. 溶解釜; 3. 齿轮泵; 4. 过滤器; 5. 缓冲釜; 6. KK过滤器; 7. 脱泡釜; 8. 计量泵; 9. 喷丝板; 10. 凝固浴; 11. 丝辊; 12. 水洗浴; 13. 交联/拉伸浴; 14. 卷绕辊; 15. 纤维切断干燥; 16. 短纤维

图 5 纺丝过程示意图

Figure 5 The process of wet spinning of alginate fibers

难以出入, 纤维形状不规则; 凝固浴的浓度过低时, 纤维的交联过低, 纤维强度较低, 使用性能较差; 凝固浴的浓度适中, 交联度适中, 网状结构比较致密, 但是不影响凝胶过程的继续进行, 纤维表面较光滑, 无明显的应力集结点, 纤维强度和使用性能较好。如图 6 所示, a 为凝固浴浓度过大, b 为凝固浴浓度适中时制得的海藻酸盐纤维。

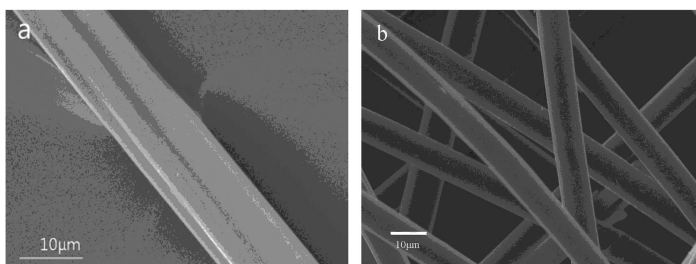


图 6 海藻酸盐纤维 SEM 图像

Figure 6 SEM image of alginate fibers

2.2 卡拉胶纤维的制备

利用卡拉胶优良的凝胶性质和金属离子促进其凝胶的特性, 可将卡拉胶溶液从喷丝板挤出到含有金属离子的盐溶液(凝固浴)中, 即可得到纤维。利用自行设计的湿法纺丝设备通过湿法纺丝工艺对卡拉胶进行纺丝, 制得了卡拉胶纤维, 并进行了相关的后处理, 纺丝过程如图 5 所示。

本实验室通过离子交联及共价交联湿法纺丝制得了卡拉胶纤维(如图 7 所示), 并探讨了制备卡拉胶纤维的工艺条件, 找到了最佳工艺条件: 以环氧氯丙烷为交联剂, 温度 90℃、环氧氯丙烷加入量为 6.25%、反应时间 20h、pH 值为 10.0。此法制备出的卡拉胶纤维的强度高, 能达到纯卡拉胶纤维强度的

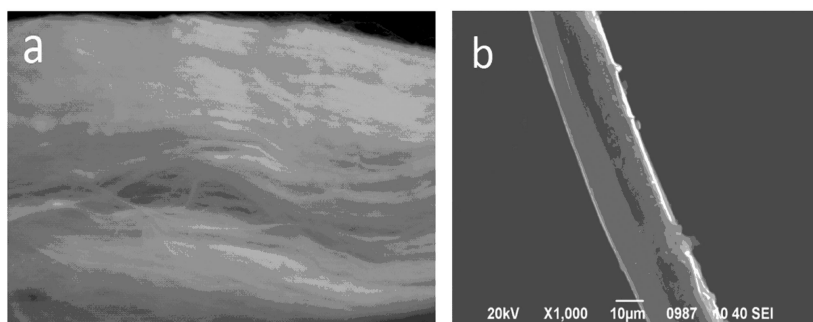


图 7 卡拉胶纤维图像

a 数码照片; b 电镜照片

Figure 7 Images of carrageenan fibers, (a) Photo; (b) SEM

2~3 倍, 并且纤维的强度及断裂伸长都分布比较集中, 纤维的力学性能比较均匀。

2.3 静电纺丝法制备海藻纤维

电纺丝(Electrospinning)是一种利用聚合物溶液或熔体在强电场作用下, 使带电荷的高分子溶液或熔体在静电场中流动、变形, 然后经溶剂挥发或熔体冷却而固化, 得到连续纤维的加工技术, 是静电雾化的一种特殊形式, 是目前得到微纳米纤维最重要的基本方法。

静电纺丝制备微纳米海藻酸盐纤维可用于过滤、防护织物以及生物医药方面的应用, 包括创伤修复和药物释放系统、组织工程构架以及酶和催化剂的载体, 此外还可用于增强可生物降解的复合材料。电纺过程将颗粒粉体(如颜料或碳黑等)掺入微纳米海藻纤维可以改善其使用性能并扩大适用范围。

制备过程中, 由于粘度大及分子链刚性的原因, 纯海藻酸盐溶液无法进行静电纺丝, 故通过向海藻酸盐中加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP)(平均相对分子量 13×10^5)和聚环氧乙烷(PEO)(平均相对分子量 $9 \times 10^5 \sim 15 \times 10^5$)制备共混溶液进行静电纺丝, 以改善海藻酸盐溶液的性能, 制得表面光滑的微纳米纤维。通过改变纺丝电压、纺丝距离以及海藻酸盐与 PVP 以及 PEO 的比例, 可以改善制得的微纳米海藻纤维的形貌和直径, 最终制得直径分布均匀的微纳米海藻纤维。

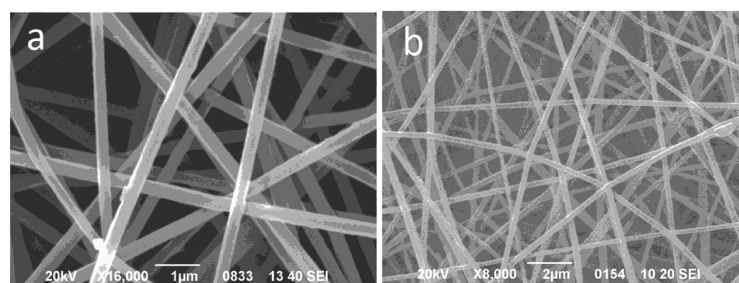


图 8 微纳米海藻酸盐纤维 SEM 图像(质量比: a 海藻酸钠/ PEO=2:8; b 海藻酸钠/ PVP=2:8)

Figure 8 SEM image of micro-nano alginate fibers mass ratio (a) SA: PEO=2:8; (b) SA: PVP=2:8

3 总结

海洋生物物质高分子具备其它普通高分子不具备的特点如来源广泛、可再生、生物相容性好等特点, 因此拥有极高的发展潜力。其中:

(1)海藻酸钠的研究主要集中于智能凝胶、医用辅料和组织工程支架的研究方面, 在纺织服装方面的应用还有待进一步开发, 其市场潜力和发展空间巨大;

(2)卡拉胶的研究主要集中于食品工业和以及医学行业, 在纺织服装方面的应用尚待开发;

(3)通过湿法纺丝可以制备得到具有一定强度和使用性能的海藻酸盐纤维和卡拉胶纤维, 这两种海洋生物物质纤维具备良好的可生物降解性能、生物相容性、缓释性能、加工性能等特点, 具有广阔的发展前景和应用价值;

(4)通过静电纺丝方法可以制得微纳米级别的海藻酸盐纤维, 其可以用作具有优良生物相容性能的组织构架和缓释材料, 具有巨大的医学研究价值;

开发海洋生物物质纤维材料是适应可持续发展战略要求的重要研究课题, 对促进纺织业的发展将发挥重要作用。

参考文献:

- [1] 黄知清, 严兴洪. 海洋技术, 2002, 21(3): 22~25
- [2] 胡军楚, 潘湛昌, 董奋强, 张小红, 崔英德. 材料导报, 2006, (11): 362~365
- [3] 魏靖明, 张志斌, 冯华, 林松, 张琨. 化工新型材料, 2007, 35(8): 20~22
- [4] 张俐娜. 天然高分子改性材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 303~304
- [5] 秦益民. 海藻酸. 北京: 中国轻工业出版社, 2008: 23~104

- [6] 纪明侯. 海洋与湖沼, 1986, 19(3): 76~83
- [7] 胡亚芹, 竺美. 海洋湖沼通报, 2005, 1: 94~102
- [8] 尹利众, 薛志欣, 夏延致, 王士才. 合成纤维, 2010, 3: 27~30
- [9] Braccini I, Pérez S. Biomacromolecules, 2004, 2: 1089~1096
- [10] Wang C Y. Int J Pharm, 2007, 338: 165~173
- [11] Sriamornsak P. Eur J Pharmacol Biopharm, 2007, (66): 435~50
- [12] 王孝华, 谭世语, 聂明. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1(3): 14~17
- [13] Speakman J B, Chamberlain N H. J Soc Dyers Colourists, 1944, 60: 264~272
- [14] 马君志, 吕翠莲. 上海纺织科技, 2010, 38(1): 4~6
- [15] Rosdy M, Clauss L C. J Biomed Mater Res, 1990, 24(3): 363~377
- [16] Johnson & Johnson Great Britain. Great Britain. GB 629419; 1949-09-20
- [17] Wallace Cameron Co Ltd. Great Britain. GB 1329693; 1973-09-12
- [18] Medical Alginates Ltd. Great Britain. GB 1394742; 1975-05-21
- [19] Mason Jr. A D, Johnson Jr. A A, Walke H L, Bowler E G, Ritchey C R. USA. USP 4393048; 1983, 7, 12
- [20] Aldred F C, Moseley C R. USA. USP 4421583; 1983, 12, 20
- [21] Tong D P. USA. USP 4562110; 1985, 12, 31
- [22] Wren D C. Wound dressing. Great Britain. WO9001954; 1990, 03, 08
- [23] Griffiths B, Mahoney P M J. USA Appl No. 5690955; 1997, 11, 25
- [24] Scherr G H. (Park Forest, IL). USA Appl No. 548750; 1995, 10, 26
- [25] Thomas S. J Wound Care 2000, 9(24): 163~166
- [26] Hipler U C, Elsner P. Biofunctional Textiles and the Skin. Switzerland; Karger AG, 2006, 166
- [27] Iwasaki N, Yamane S T, Majima T, Kasahara Y, Minami A, Harada K, Nonaka S, Maekawa N, Tamura H, Tokura S, Shiono M, Monde K, Nishimura S. Biomacromolecules 2004, 5: 828~833
- [28] Mikołajczyk T, Wdowska-Czapnik D, Boguń M. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 1670~1677
- [29] Kauffman J S, Ellerbrock B M, Stevens K A, Brown P J, Pennington W T, Hanks T W. ACS Appl Mater. Interfaces, 2009, 1 (6): 1287~1291
- [30] 华汉峰. 水产科学, 1990, 9(1): 37
- [31] 纪明侯. 海洋与湖沼, 1986, 19(3): 76~83
- [32] 史升耀. 海洋科学, 1981, 11(2): 47~53
- [33] 孟凡玲, 罗亮, 宁辉, 左渠. 高分子通报, 2003, (5): 49~55
- [34] Fernandez J P, Vazquez J A R, Tojo E, Andrade J M. Analytica Chimica Acta, 2003, 480: 23~27.
- [35] Falshaw R, Furneaux R H. Carbohydr Res, 1994, 252: 171~182
- [36] Yurev V B, Blumenfeld A L, Braudo E E, Tolstoguzov V B. Colloid Polym Sci, 1991, 269(8): 850~854
- [37] 扶庆权, 颜琴, 张晓敏. 肉类工业, 2008, 7: 19~20
- [38] Kornarneni S, Roy R, Li Q H. Mater Res Bull, 1992, 27: 1393~1405
- [39] 马悦莹, 董双林, 牟海津, 栾晖, 罗兵, 江晓路. 中山大学学报, 2009, 48(6): 106~108
- [40] Aellis S, KeppeJer J C. Carbohydr Polym, 2009, 78: 384~388
- [41] 王晓剧, 杨晓泉, 朱建华. 现代食品科技, 2008(6): 501~505
- [42] 魏玉, 王元兰, 胡云楚. 食品科学, 2010(5): 96~100
- [43] 邓念想, 姜一鸣. 食品安全周刊, 2009(6): 53
- [44] Jegannathan K R, Chan E S. J Mol Catal B: Enzym, 2009, 58: 78~83
- [45] 孙哲浩. 现代食品科技, 2008(7): 649~651
- [46] 郭锡坤, 孙文兵, 林树东. 汕头大学学报, 2008, 23(3): 51~57
- [47] 张琰, 王荔. 食品与药品, 2009, 11 (11): 7~9
- [48] 栾晖, 牟海津, 罗兵, 江晓路. 渔业科学进展, 2010, 31(1): 110~116
- [49] 李翊, 庄兴俊, 王海青, 苑同业, 孙华斌. 中国辐射卫生, 2009, 18(1): 24~26
- [50] Ciemach M, Kapitula M, Szacilo K. Meat Science, 2009, 82: 295~299
- [51] Abad L V, Kudo H, Saiki S, Nagasawa N, Tamada M, Katsumura Y, Aranilla C T, Relleve L S, De La Rosa A M. Carbohydr Polym, 2009, 78: 100~106
- [52] 王元兰, 李忠海, 魏玉. 食品科技, 2009(3): 220~222
- [53] Janaswamy S, Chandrasekaran R. Carbohydr Res, 2002, 337(6): 523~535
- [54] Núñez-Santiago M C, Tecante A, Garnier C, Doublier J L. Food Hydrocolloids, 2011, 25(1): 32~41

- [55] Thrimawithana T R, Young S, Dunstan S D. Carbohydr Polym, 2010, 82(1): 69~77.
- [56] Mangione M R, Giacomazza D, Bulone D, Martorana V, Cavallaro G, San Biagio P L. Biophys Chem, 2005, 113(2): 129~135
- [57] Cerníková M, Buňka F, Pavlínek V, Březina P, Hrabě J, Valášek P. Food Hydrocolloids, 2008, 22(6): 1054~1061
- [58] 夏延致, 孔庆山, 纪全, 王兵兵, 杨鹏, 姜丽萍. 中国. 专利号: 101187092 2007

The Development and Research of Alga Fiber Materials

WANG Bing-bing¹, XUE Zhi-xin¹, FU Yong-qiang¹, KONG Qing-shan¹, JI Quan¹, XIA Yan-zhi¹

(1 State Key Laboratory Cultivating Base for New Fiber Materials and Modern Textile,

Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: In this paper, we focus on the development and research of alga fiber materials. The materials have many excellent advantages: being resource-rich, renewable, biodegradable and biocompatible, et al. They are extensively used as drug release materials, scaffolds for tissue engineering and medical dressing. However, the application and preparation of functional fibers from alga fiber materials are still in its underdevelopment stage. Combining with the achievements of alga materials, we focus on the research and development of the alginate fibers and carrageenan fibers. The structure and rheological property of alginate and the carrageenan are studied. Moreover, the spin-forming of wet spinning and electrostatic spinning are discussed.

Key words: Alginate; Carrageenan; Wet spinning; Electrostatic spinning