

DOI: 10. 13475/j.fzxb.20180907006

化学交联改性海藻酸钠/磷虾蛋白复合纤维的制备

姚 强, 郭 静, 吴 静

(大连工业大学 纺织与材料工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘 要 为增强海藻酸钠/磷虾蛋白(SA/AKP)复合纤维的综合性能,以硼酸为交联剂对海藻酸钠/磷虾蛋白复合纤维进行交联改性,探究了复合体系的最佳交联温度和分子间相互作用,并对改性纤维的热稳定性、力学性能和动态力学性能等进行表征。结果表明:硼酸对海藻酸钠/磷虾蛋白复合体系中分子内氢键具有明显的影响,硼酸分子与海藻酸钠分子链上的羟基发生脱水缩合反应实现交联,交联温度为 80 ℃;随着硼酸加入量的增加,复合纤维的热稳定性变化不大,力学性能和储能模量逐渐提高,当体系中硼酸的质量浓度为 1.5 g/L 时,纤维的断裂强度有所提高,达到 2.58 cN/dtex,比改性前提高了 11.3%。

关键词 复合纤维; 硼酸; 海藻酸钠; 磷虾蛋白; 交联改性

中图分类号: TQ 340.41 文献标志码: A

Preparation of chemically cross-linked modified sodium alginate/krill protein composite fiber

YAO Qiang , GUO Jing , WU Jing

(School of Textile and Material Engineering , Dalian Polytechnic University , Dalian , Liaoning 116034 , China)

Abstract In order to enhance the comprehensive performance of sodium alginate/krill protein (SA/ AKP) composite fiber , boric acid (H_3BO_3) was used as a crosslinking agent to crosslink and modify the fiber so as to prepare high-performance SA/AKP composite fiber. The interaction between optimal crosslinking temperature and molecules of the composite system was investigated. The thermal stability , mechanical properties and dynamic mechanical properties of the modified fiber were characterized. The results show that boric acid has an obvious effect on the intermolecular hydrogen bonds in the sodium alginate/krill protein composite system. Boric acid molecules and hydroxyl groups on the sodium alginate molecular chain are subjected to a dehydration condensation reaction to realize cross-linking , and the cross-linking temperature is 80 ℃ , With the increase of boric acid content , the change in the thermal stability of the composite fiber is small , and the mechanical properties and storage modulus gradually increase. When the content of H_3BO_3 in the system is 1.5 g/L , the breaking strength of the fiber increases up to 2.58 cN/dtex , which is improved by 11.3% compared with the SA/AKP composite fiber before modification.

Keywords composite fiber; boric acid; sodium alginate; krill protein; crosslinking modification

海藻酸钠(SA)广泛存在于各种褐藻中^[1],由β-D-甘露糖醛酸(M)和α-L-古罗糖醛酸(G)2种组分以不规则的排列顺序分布于分子链中形成无规嵌段共聚物^[2]。2种单体结构相似,区别仅是其分子

链中5号碳原子上羧基位置不同。G单元中羧基团位于原子组成的三角形峰顶顶部,所以G单元相比M单元对金属离子结合的活性大;M单元中的羧基团会受到周围原子的束缚,但生物相容性较G

收稿日期: 2018-09-27 修回日期: 2018-11-09

获奖说明: 本文荣获中国纺织工程学会颁发的第19届陈维稷优秀论文奖

基金项目: 国家自然科学基金项目(51373027, 51773024); 辽宁省自然科学基金项目(2015020221)

第一作者: 姚强(1994—),男,硕士生。主要研究方向为高分子材料改性及加工。

通信作者: 郭静(1962—),女,教授,博士。主要研究方向为高分子材料改性和纤维材料加工成型。E-mail: guojing8161@163.com。

单元好^[3-4]。海藻酸钠作为一种天然高分子,在生物、医药、食品等方面均有应用:使用其纤维织物制备的创伤敷料具有良好的亲和性和透气性,可阻挡细菌侵入,促进伤口更快愈合^[5-6],也可与其他材料复合制备载药微球,药物控释效果良好^[7];在食品工业中因其低毒性、膨化性常作为添加剂,用于食品增稠、乳化剂^[8-10],也因其良好的成膜性而应用于膜材料中^[11-13];另外海藻酸钠具有离子吸附性,可用于铬、铜等重金属离子的吸附^[14]。

南极磷虾资源储藏量接近 10 亿 t,且蛋白质含量特别高,被称为是世界上最大的蛋白库^[15-16]。在其蛋白质提取过程中,酸碱能够破坏蛋白质大分子链,使其水解为小分子量的蛋白质,水解后的蛋白质相对分子质量主要分布在 32 万~80 万之间^[17]。但是在捕捞过程中会产生大量的氟化物,导致南极磷虾蛋白(AKP)的应用仅局限在虾油虾青素的提取,利用率较低^[18-19]。前期研究中,将海藻酸钠和磷虾蛋白进行共混制备了系列复合纤维,并对其性能进行客观评价^[20-22]发现,其力学性能等存在一定的不足。

为增强海藻酸钠/南极磷虾蛋白(SA/AKP)复合纤维的各种性能,本文采用硼酸(H_3BO_3)为增强改性剂对复合纤维进行改性,成功制得了强度较高的复合纤维,并对改性后纤维进行了表征,研究了增强改性的交联机制。

1 实验部分

1.1 实验材料

磷虾蛋白按文献[19]制备;海藻酸钠,相对分子质量为 5×10^6 ,青岛明月海藻集团有限公司; H_3BO_3 ,分析纯,天津市光复科技发展有限公司;NaOH、HCl、NaCl、 $CaCl_2$,分析纯,天津科密欧化学试剂有限公司。

1.2 H_3BO_3 增强 SA/AKP 复合纤维的制备

将 NaOH 溶于去离子水中配成质量分数为 0.5% 的溶液。将适量的 AKP 溶于 NaOH 溶液中搅拌均匀,用 0.1 mol/L 的 HCl 调节 pH 值至 6~7,并加入一定量的 H_3BO_3 ,搅拌一定时间后加入海藻酸钠,继续搅拌至完全溶解,真空静置脱泡 24 h 得到 SA/AKP 复合纺丝溶液。将制得的纺丝液通过喷丝板挤入到质量分数为 5% 的 $CaCl_2$ 凝固浴中固化成丝,拉伸 1.5 倍,经过水洗、120 °C 干燥和卷绕后制得 SA/AKP 复合纤维。

1.3 性能测试

1.3.1 流变性能测试

采用 Discovery HR-2 型旋转流变仪(美国 TA 公

司)对复合纺丝液进行流变性能测试。测试温度为 30~90 °C,转速为 10~100 r/min。

1.3.2 结构测试

采用 Spectrum-One B 型红外光谱仪(美国 PE 公司)利用 KBr 压片法对样品进行测试,扫描波数范围为 4 000~400 cm^{-1} 。

1.3.3 力学性能测试

采用 LLY-06ED 型纤维强力仪(莱州市电子仪器有限公司)对复合纤维的力学性能进行测试。测试间距为 20 mm,拉伸速度为 20 mm/min,环境温度为 20 °C,空气湿度为 65%。

1.3.4 热学性能测试

采用 Q2000 型差示扫描量热仪(DSC,美国 TA 公司)对复合纤维样品进行测试,测试温度为 30~350 °C,升温速率为 10 °C/min,氮气氛围保护。

1.3.5 动态力学性能测试

采用 Q800 型动态力学分析仪(美国 TA 公司)对纤维进行动态力学热性能分析。测试频率为 1 Hz,升温速率为 3 °C/min,测试温度为 30~100 °C。

2 结果与讨论

2.1 SA/AKP 复合纤维的增强机制

制备 SA/AKP 复合纤维的方法是以 H_3BO_3 为增强剂,将含 H_3BO_3 的 SA/AKP 复合溶液经喷丝板挤入到含有二价钙离子的凝固浴中,溶液细流中的溶剂和凝固浴中的凝固剂发生双扩散作用直至发生相分离形成 SA/AKP 初生纤维,将得到的初生纤维在 120 °C 热辊上进行交联。其交联机制如图 1 所示。 H_3BO_3 分子分布在与钙离子形成“蛋壳”结构的 SA 分子链之间,通过加热与 SA 分子链上的羟基发生脱水缩合反应从而实现 SA 分子链之间的交联。

2.2 复合纺丝溶液的最佳交联温度

图 2 示出复合纺丝溶液的黏度与温度的关系曲线。可以看出,SA/AKP 纺丝溶液的性质符合 Arrhenius 定律,温度升高,溶液黏度减小。但是 H_3BO_3 /SA/AKP 复合纺丝溶液则有所不同,在 70 °C 附近随着温度的升高,复合溶液的表观黏度增大,当温度升高到 80 °C 时黏度升高,之后温度继续升高,溶液黏度下降。主要是因为温度刚开始升高时,复合体系中 SA 和 AKP 大分子链之间的缠结被拉开,SA/AKP 溶液的流动性提高,表观黏度下降。随着温度继续升高,增强剂 H_3BO_3 与 SA/AKP 复合体系中的羟基发生相互交联反应,大分子之间的交联点增多,链段运动变得更加困难,致使体系黏度突然增大。但随着温度继续升高复合体系又遵循

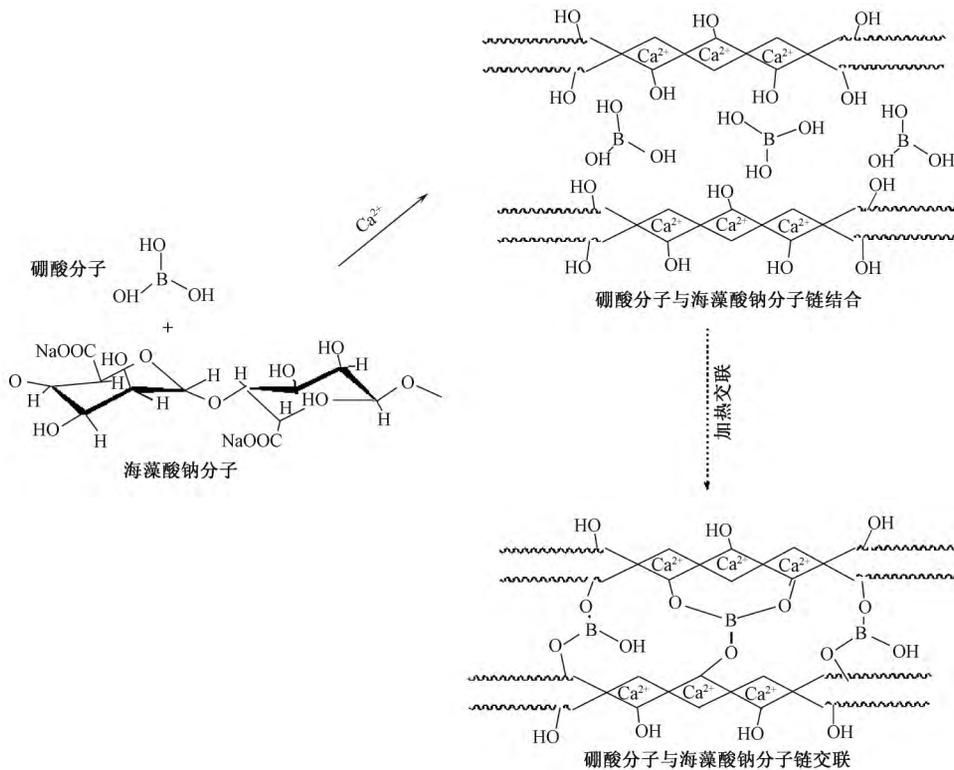


图 1 SA/AKP 复合纤维增强机制

Fig.1 Enhancement mechanism of SA/AKP composite fiber

Arrhenius 定律,因此可以得出 H_3BO_3 与 SA/AKP 发生交联反应的温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 。

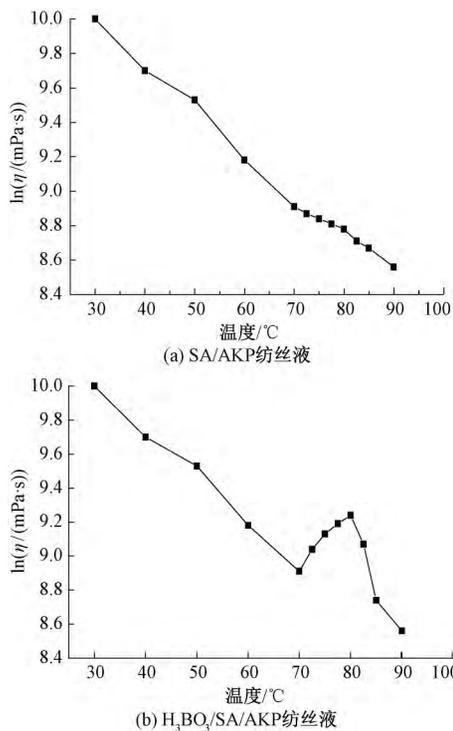


图 2 SA/AKP 与 H_3BO_3 /SA/AKP 复合溶液黏度与温度的关系

Fig.2 Relationship between viscosity and temperature of SA/AKP (a) and H_3BO_3 /SA/AKP (b) composite solution

2.3 复合纤维的化学结构分析

图 3、4 为 SA、AKP 和 SA/AKP 复合纤维的红外光谱图。

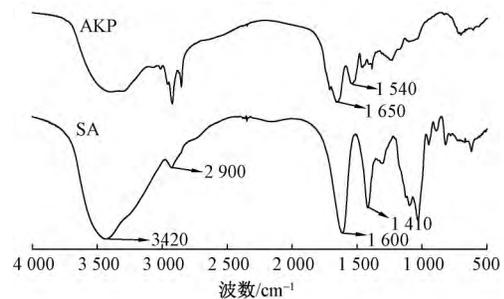


图 3 SA 和 AKP 的红外谱图

Fig.3 Infrared spectra of SA and AKP

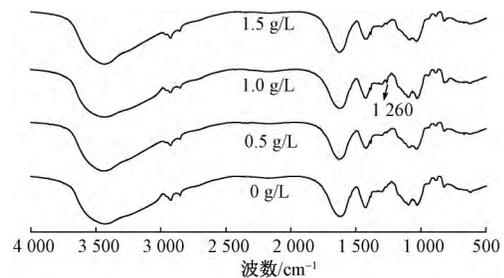


图 4 不同硼酸含量复合纤维的红外谱图

Fig.4 Infrared spectra of different boric acid composite

由图可以看出,SA/AKP 复合纤维的红外曲线中均出现了 SA 和 AKP 的特征吸收峰,加入 H_3BO_3

后,复合纤维在 $1\ 260\ \text{cm}^{-1}$ 处产生了 B—O—B 键吸收峰,表明复合体系中 H_3BO_3 和 SA 之间发生了交联反应。并且在 $3\ 420\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰强度发生了变化,这说明加入的 H_3BO_3 与 SA、AKP 分子之间产生了强烈的相互作用。将 SA、AKP 和 SA/AKP 复合纤维在 $3\ 800\sim 3\ 000\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的曲线用高斯分峰拟合分峰的方法得到各种氢键类型子峰的分布强度,并计算各子峰的峰面积和其相对百分含量,如表

1 所示。

表 1 示出不同硼酸含量各种氢键拟合数据,可知 H_3BO_3 对于 SA/AKP 体系中分子间作用力具有明显的影响,随着 H_3BO_3 加入量的增多,复合体系中分子间氢键的百分含量有所降低,而分子内氢键的含量有所增加。这说明 H_3BO_3 的加入主要是与体系内形成分子间氢键的羟基发生相互作用,与自由羟基和形成分子内氢键的羟基作用相对较少。

表 1 不同硼酸质量浓度各种氢键类型的拟合结果

Tab.1 Fitting results of various hydrogen bond types

氢键类型		0 g/L			0.5 g/L			1 g/L			1.5 g/L		
		波数/ cm^{-1}	峰面 积	氢键 比例/ %									
自由羟基	—OH	3 603	2.05	1.3	3 607	2.03	1.6	3 611	3.10	1.9	3 594	2.28	1.7
分子间氢键	$\text{OH}\cdots\pi$	3 530	51.80	65.6	3 530	45.95	57.3	3 531	56.51	67.7	3 525	50.90	58.6
	$\text{OH}\cdots\text{醚氧}$	3 329	37.15		3 298	16.97		3 299	26.66		3 296	20.08	
	$\text{OH}\cdots\text{N}$	3 145	11.50		3 146	11.56		3 145	25.21		3 125	9.64	
分子内氢键	$\text{OH}\cdots\text{OH}$	3 412	25.86	33.1	3 409	40.34	41.1	3 407	42.55	30.4	3 408	43.21	39.7
	OH 环状 多聚体	3 221	24.75		3 227	13.01		3 225	6.15		3 220	11.55	

2.4 SA/AKP 复合纤维的力学性能分析

表 2 示出 SA/AKP 复合纤维的力学性能测试结果。可以看出, H_3BO_3 的加入可明显改善纤维的力学性能。随着 H_3BO_3 加入量的增多,复合纤维的断裂强度、断裂伸长率均有所增加,但初始模量并没有发生明显变化。当体系中 H_3BO_3 的质量浓度为 $1.5\ \text{g/L}$ 时,复合纤维断裂强度有所提高,达到 $2.58\ \text{cN/dtex}$,与 SA/AKP 复合纤维相比提高了 11.3% 。这是因为复合体系中的硼酸与海藻酸钠在热作用条件下发生交联反应,纤维内部的化学交联点增多,最终形成交联网络结构,当分子链段受到外界应力作用时会经过交联网络结构产生应力分散,从而使纤维的断裂强度得到提高;随硼酸加入量的增加,纤维内部形成的交联点也随之增加,纤维的断裂伸长率也随之增大。

表 2 SA/AKP 复合纤维的力学性能测试

Tab.2 Mechanical properties of SA/AKP composite fibers

样品	硼酸质 量浓度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	断裂 强度/ ($\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$)	断裂 伸长 率/%	断裂 强力/ cN	初始 模量/ ($\text{cN}\cdot\text{dtex}^{-1}$)
SA/AKP	0.0	2.35	4.70	118.50	60.74
H_3BO_3 / SA/AKP	0.5	2.43	5.24	121.52	43.00
	1.0	2.54	7.40	127.91	57.54
	1.5	2.58	9.20	246.60	49.13

2.5 SA/AKP 复合纤维的热稳定性分析

为表征 H_3BO_3 的加入对复合纤维热稳定性能

的影响,测试对不同 H_3BO_3 质量浓度的复合纤维 DSC 曲线,如图 5 所示。可以看出,纤维的 DSC 曲线存在 1 个吸热峰和 1 个放热峰,吸热峰代表水的解吸附,放热峰代表分子骨架的裂解(纤维的热稳定主要取决于此),同时还可以发现,随 H_3BO_3 质量浓度的增加,纤维的热稳定性几乎没有变化。

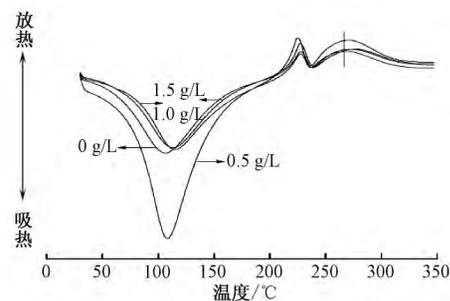


图 5 不同 H_3BO_3 质量浓度的 SA/AKP 复合纤维的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curve of SA/AKP composite fibers with different H_3BO_3 contents

2.6 SA/AKP 复合纤维动态力学性能分析

SA 和 SA/AKP 复合纤维的动态力学性能如图 6 所示。可以看出,SA 纤维和 SA/AKP 复合纤维的储能模量和损耗模量均随温度的升高呈上升的趋势,并且 SA/AKP 复合纤维的储能模量大于 SA 纤维,损耗模量小于 SA 纤维。这是由于 AKP 的加入,使海藻酸钠分子链上的羟基与蛋白上的氨基和羟基形成氢键作用,导致分子间的相互作用力增强,

同时 SA 和 AKP 的物理缠结增多,随着温度的升高,SA 与 AKP 间的氢键作用和物理缠结作用限制了链段的运动,使 SA/AKP 复合纤维的储能模量增加。

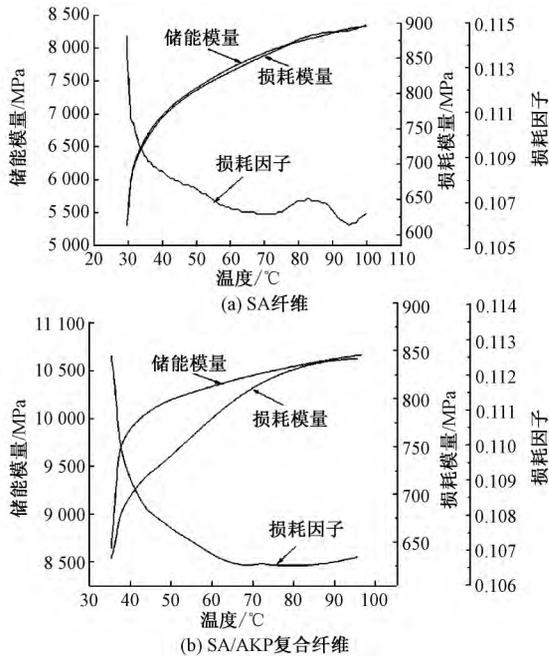


图 6 SA (a) 和 SA/AKP (b) 复合纤维的 DMA 曲线
Fig.6 DMA curve of SA (a) and SA/AKP (b) composite fiber

不同 H_3BO_3 质量浓度的 SA/AKP 复合纤维的储能模量如图 7 所示。可以看出,随 H_3BO_3 质量浓度的增加,SA/AKP 复合纤维的储能模量呈现增加的趋势,当 H_3BO_3 质量浓度为 1.5 g/L 时,储能模量较大。造成这种现象的原因主要是 H_3BO_3 与 SA 和 AKP 共混后,在复合纤维成形过程中热作用条件下与 SA 分子链上的羟基发生交联固化,限制了链段的运动,使 SA/AKP 复合纤维的储能模量增加。

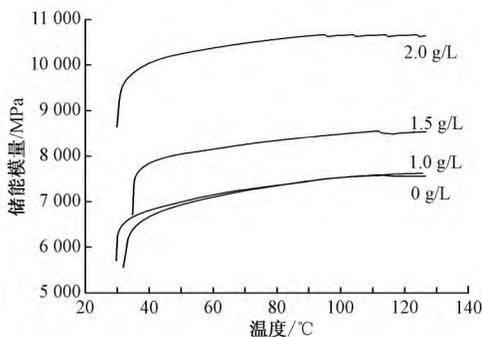


图 7 不同 H_3BO_3 质量浓度的 SA/AKP 复合纤维储能模量曲线

Fig.7 Storage modulus curve of SA/AKP composite fiber with different H_3BO_3 content

3 结 论

本文采用湿法纺丝成功制备了硼酸交联海藻酸

钠/磷虾蛋白复合纤维。 H_3BO_3 对于 SA/AKP 复合体系中氢键影响明显,随着 H_3BO_3 加入量的增多,复合体系中分子间氢键的百分含量有所降低,而分子内氢键的含量有所增加。SA/AKP 复合溶液的黏度随着温度升高而降低,符合 Arrhenius 定律;同时, H_3BO_3 与 SA/AKP 复合体系的最佳交联温度为 80 °C。随着 H_3BO_3 加入量的增多,复合纤维的断裂强度、断裂伸长率均有所增加,但是初始模量并没有发生明显变化。当体系中 H_3BO_3 的质量浓度为 1.5 g/L 时,纤维的断裂强度与 SA/AKP 复合纤维相比提高了 11.3%,此时,储能模量较大;并且 H_3BO_3 的加入使 SA/AKP 复合纤维的储能模量和损耗模量发生较大的变化,但是随着 H_3BO_3 质量浓度的增多,其热稳定性变化不大。

FZXB

参考文献:

[1] 王孝华.海藻酸钠的提取及应用研究[D].重庆:重庆大学,2004:8-47.
WANG Xiaohua. Study on extraction and application of sodium alginate [D]. Chongqing: Chongqing University, 2004: 8-47.

[2] TIN Wuwong. Alginate graft copolymers and alginate-co-excipient physical mixture in oral drug delivery [J]. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2011, 63: 1497-1512.

[3] 赵艳.海藻酸钠/纳米氧化石墨复合纤维的制备及性能研究[D].天津:天津大学,2010:9-63.
ZHAO Yan. Preparation of characteristic of sodium/GO composite fibers [D]. Tianjin: Tianjin University, 2010: 9-63.

[4] 沈悦.海藻酸钠/改性细菌纤维素共混纤维的制备与性能研究[D].青岛:青岛大学,2011:7-51.
SHEN Yue. Preparation and properties of sodium alginate/modified bacterial cellulose blend fiber [D]. Qingdao: Qingdao University, 2011: 7-51.

[5] HYUN Jungkim, HYUN Chullee, JONG Sukoh, et al. Polyelectrolyte complex composed of chitosan and sodium alginate for wound dressing application [J]. Journal of Biomaterials Science Polymer Edition, 1999, 10(5): 543-556.

[6] JING Ohkim, JUNG Kilpark, SUNG Giujin, et al. Development of polyvinyl alcohol-sodium alginate gel-matrix-based wound dressing system containing nitrofurazone [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2008, 359(2): 79-86.

[7] 洪颐.可溶性甲壳素/海藻酸钠交联微球的制备及其表征和控释性能考察[J].医药导报,2011,30(5): 577-581.
HONG Yi. Preparation, characterization and controlled release properties of soluble chitin/sodium alginate crosslinked microspheres [J]. Herald of Medicine, 2011,

- 30(5):577-581.
- [8] ZHAN Xianpu. Characteristics of sodium alginate and its application in food [J]. Food Engineering, 2011, 1(3): 7-9.
- [9] GAO Cuili, LI Chuanping, LI Qian, et al. Sodium alginate application as food preservative [J]. Journal of Qingdao University, 2013, 28(1): 77-83.
- [10] JIANG Xuan, CHEN Gang, FANG Zhiqiang. The application of starch - sodium alginate composite coating on transparent paper for food packaging [J]. Advanced Materials Research, 2014, 893: 472-477.
- [11] 冀虎.海藻酸钠/明胶(半)互穿网络膜的制备及性能研究[D].武汉:武汉纺织大学,2014:11-64.
- JI Hu. Preparation and properties of sodium alginate/gelatin(semi) IPN films [D]. Wuhan: Wuhan Textile University, 2014: 11-64.
- [12] 王明强.壳聚糖/海藻酸钠复合膜制备及性能研究[J].化工新型材料,2017,5(8):59-61.
- WANG Mingqiang. Preparation and property evaluation of chitosan/sodium alginate composite film [J]. New Chemical Materials, 2017, 5(8): 59-61.
- [13] 王胜.海藻酸钠/聚乙烯醇共混膜的制备及相关性能研究[J].山东纺织科技,2015(5):54-56.
- WANG Sheng. Preparation and related properties of sodium alginate/polyvinyl alcohol blend membranes [J]. Shandong Textile Science & Technology, 2015(5): 54-56.
- [14] 何立芳,邱如斌,张夏红,等.海藻酸钠/聚乙烯醇共混膜制备及对离子吸附性能[J].环境科学与技术,2011,33(1):48-51.
- HE Lifang, QIU Rubing, ZHANG Xiaohong, et al. Preparation of blend film of sodium alginate and polyvinyl alcohol and its adsorption for ions [J]. Environmental Science and Technology, 2011, 33(1): 48-51.
- [15] 任艳.南极磷虾蛋白加工利用的初步研究[D].青岛:中国海洋大学,2009:13-87.
- REN Yan. Preliminary study on processing and utilization of antarctic krill protein [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009: 13-87.
- [16] 刘志东,王鲁民,陈雪忠,等.南极磷虾蛋白的研究进展[J].食品与发酵工业,2017,43(7):242-251.
- LIU Zhidong, WANG Lumin, CHEN Xuezhong, et al. Research progress of antarctic krill protein [J]. Food and Fermentation Industries, 2017, 43(7): 242-251.
- [17] 冯实.南极磷虾蛋白质的功能特性及改性[D].哈尔滨:哈尔滨商业大学,2016:13-91.
- FENG Shi. Functional properties and modification of antarctic krill protein [D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2016: 13-91.
- [18] 高飞.南极磷虾蛋白质组分特征及营养安全特性研究[D].哈尔滨:哈尔滨商业大学,2016:10-59.
- GAO Fei. Study on protein composition and nutritional safety characteristics of antarctic krill protein [D]. Harbin: Harbin University of Commerce, 2016: 10-59.
- [19] 高飞,韩春然,石彦国,等.南极磷虾蛋白质提取条件优化[J].天然产物研究与开发,2016(2):307-312.
- GAO Fei, HAN Chunran, SHI Yanguo, et al. Optimization of extraction conditions of antarctic krill protein [J]. Natural Product Research and Development, 2016(2): 307-312.
- [20] 李学才.基于南极磷虾蛋白与海藻酸钠的仿真假发研究[D].大连:大连工业大学,2014:12-85.
- LI Xuecai. Based on the antarctic krill protein and sodium alginate wig research of simulation [D]. Dalian: Dalian Polytechnic University, 2014: 12-85.
- [21] 李芳,刘俊荣,梁姗姗,等.南极磷虾蛋白质的分离特性及其组分分析[J].大连海洋大学学报,2013,28(2):191-194.
- LI Fang, LIU Junrong, LIANG Shanshan, et al. Separation characteristics and composition analysis of antarctic krill protein [J]. Journal of Dalian Ocean University, 2013, 28(2): 191-194.
- [22] 郭静,李学才,于春芳,等.南极磷虾蛋白的提取及其复合纤维的性能[J].大连工业大学学报,2014,33(4):270-273.
- GUO Jing, LI Xuecai, YU Chunfang, et al. Extraction of antarctic krill protein and properties of its composite fibers [J]. Journal of Dalian Polytechnic University, 2014, 33(4): 270-273.