

浒苔多糖纺丝性能的探索性研究

薛志欣¹, 叶乃好², 姜雪琴¹, 夏延致¹, 王霞¹, 付永强¹, 许福超¹

(1. 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, 山东 青岛 266071; 2. 中国水产科学研究院 黄海水产研究所, 山东 青岛 266071)

摘要: 在对浒苔多糖溶液的流变性质以及对浒苔多糖膜的外观形态、力学拉伸性能和亲水疏水性等方面研究的基础上, 采用注射器喷丝, 对浒苔多糖的成纤性做了探索, 结果表明, 热水法提取的浒苔多糖可以用 BaCl₂ 做凝固浴经湿法纺丝制得浒苔纤维。

关键词: 浒苔多糖; 湿法纺丝; 纤维

中图分类号: TQ341

文献标识码: A

文章编号: 1000-3096(2012)01-0065-04

浒苔(*Enteromorpha* sp.)是绿藻门石莼科浒苔属海藻, 藻体为草绿色, 管状膜质, 广泛生长在世界沿岸高、中、低潮带砂砾、岩礁和石沼中, 我国各海区均有分布, 属东海海域优势种, 有的种类在半咸水或江河中也可见到^[1]。2008~2010年连续三年夏天, 青岛黄海、渤海海域均暴发浒苔绿潮, 对海域周边环境和居民的生活造成了极大的影响。青岛近海这几次浒苔的大规模迅速繁殖, 引起了人们对浒苔研究和环境保护的高度重视。

浒苔是一种理想的天然营养食品, 可用作食品添加剂和水产养殖饵料^[2], 同时从浒苔中提取的多种活性成分还具有较高的药用价值^[3]。浒苔多糖是浒苔主要活性成分之一, 先前的研究主要集中在浒苔多糖的降血脂、抗衰老、增强免疫反应、消炎、抗病毒等生物学活性^[4-5]的研究方面。本实验室近年来致力于海藻纤维的研究和开发工作, 先后成功制备了海藻酸盐纤维^[6-7]、卡拉胶纤维^[8]等。鉴于海藻多糖在结构与形成环境的相似性, 本实验以浒苔多糖为纺丝原料展开浒苔纤维的研究, 在对浒苔多糖溶液的流变性质以及浒苔多糖膜的外观形态、力学性能、亲水疏水性等方面考察的基础上, 采用湿法纺丝, 对浒苔多糖成纤性做了探索, 以期能为浒苔多糖纺丝提供理论依据。

1 材料与试剂

浒苔多糖, 采用文献[9]方法自提; 实验中用到的其他试剂均为分析纯。

2 实验方法

2.1 黏度测定

配置不同浓度的浒苔多糖溶液, 用旋转黏度计(DV-II+ pro, Brookfield, USA)测定浒苔多糖溶液在不同温度下的黏度。

2.2 凝胶温度测定

用倾斜法^[10]测定不同浓度的浒苔多糖溶液在降温过程中液面凝固时的温度, 将此温度作为该浓度浒苔多糖溶液的凝胶温度。

2.3 多糖膜的制备与力学性能测定

取浒苔水溶性多糖, 溶解于一定量的水中, 配制成约4%的浒苔多糖溶液。将浒苔多糖溶液倒入表面皿中自然晾干成膜, 在室温下用万能材料试验机(M12-14384-CS 3342R, 英斯特朗)测量拉伸强度。

2.4 浒苔多糖膜的接触角测定

对干燥的浒苔多糖膜用接触角测定仪(自组装)测量其与水的接触角, 每2s进行一次记录, 记录30s, 取所测接触角的平均值。

收稿日期: 2010-12-25; 修回日期: 2011-02-24

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(50803030); 中国博士后科学基金项目(20100471495, 201104618); 长江学者和创新团队发展计划项目(IRT0970); 国家高技术研究发展计划项目(863计划)(2010AA093701); 山东省优秀创新团队发展计划项目(TD200902)

作者简介: 薛志欣(1973-), 女, 博士, 副教授, 主要从事海藻多糖生物材料的研究, E-mail: xuezhixin92@163.com; 夏延致, 通信作者, E-mail: qdxyzh@163.com

2.5 浒苔纤维的制备

配制 8% 的浒苔多糖溶液, 高温下搅拌成均匀溶液, 趁热用 5.5 号针头喷丝, 选取 8% 的 BaCl₂ 溶液为凝固浴, 所得的浒苔多糖纤维分别采用自然晾干和乙醇脱水法干燥。

3 结果与讨论

3.1 浒苔多糖溶液的流变性质

表 1 显示浒苔多糖溶液的黏度随浓度的升高而

升高, 随温度的升高而降低, 在凝胶化温度附近黏度急剧增大。当浓度低于 2% 时, 没有凝胶化现象存在。

浒苔多糖溶液具有与琼胶、卡拉胶类似的凝胶特性, 且凝胶温度随浓度的增大而升高, 其凝胶化机理尚不明确, 结合琼胶^[11]和卡拉胶^[12]的凝胶化机理推测浒苔的凝胶化作用可能与浒苔多糖分子在溶液中的缠绕有关, 浓度越高, 这种缠绕作用越明显, 使其成为自由运动状态所提供的能量越大, 致使凝胶化温度升高(见表 2)。

表 1 不同浓度浒苔多糖溶液在不同温度下的黏度(Pa·s)

Tab. 1 Viscosities of Enteromorpha polysaccharide solution at different concentration and temperature

温度()	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75
1%(cpa)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2%(cpa)	7.62	7.54	7.20	7.02	6.90	6.78	6.66	6.48	6.30	6.12	—
4%(cpa)	1100	889	500	82.2	54.6	30.3	18.7	16.5	13.4	10.2	10.0
6%(cpa)	4475	2184	1003	785	350	143	94.6	80.1	76.3	74.0	72.8

“ — ” 表示用旋转黏度计测不出黏度

表 2 不同浓度下浒苔多糖溶液的凝胶温度

Tab. 2 The gel temperature of Enteromorpha polysaccharide at different concentration

溶液的质量分数(%)	1	2	3	4	5	6	7	8
凝胶温度()	不凝胶	不凝胶	30	44	58	64	66	70

3.2 多糖膜的形貌特征

浒苔多糖膜透明, 无杂质, 膜的厚度均匀, 平整性好(图 1), 扫描电镜(JSM-6390LV 型, 日本 JEOL

公司)下膜表面十分光滑(图 2), 用手拉有良好的韧性和弹性, 剪取长 5 cm 宽 1 cm 的长条(厚约 0.004 cm), 用万能材料试验机测量其最大拉伸力为 7.8 N, 表明材料具有一定的强度, 能够满足纤维的强度要求。



图 1 浒苔多糖膜数码照片

Fig. 1 Digital photo of Enteromorpha polysaccharide membrane

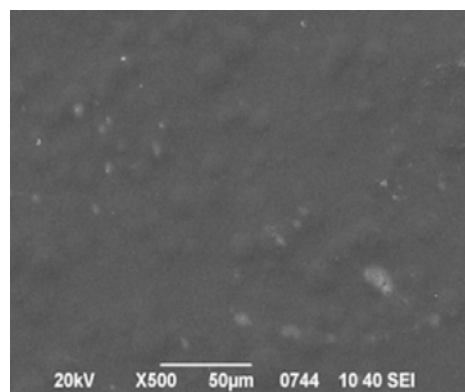


图 2 浒苔多糖膜表面电镜照片

Fig. 2 SEM of surface of Enteromorpha polysaccharide membrane

3.3 浒苔多糖膜的亲水性

滴一滴水珠在晾干的浒苔多糖膜表面, 图 3 分别给出了 0s、10s、20s、30s 时膜上水滴的状态。

用接触角测定仪测得浒苔多糖膜与水的接触角平均值为 55°, 表明浒苔多糖膜具有很强的亲水性和吸水性, 用该材料制得的浒苔纤维将同样具备很好的亲水性与吸水性。

3.4 浒苔多糖纤维

通过喷丝方法得到的浒苔多糖纤维如图 4, 图

4A 为经过凝固浴后的浒苔纤维湿态时的数码照片, 图 4B 是放在空气中自然晾干的纤维, 图 4C 为湿态纤维用乙醇脱水后空气中晾干的纤维。其中湿态时浒苔纤维为无色透明状, 有一定的弹性; 自然干燥的纤维呈扁平状, 纤维形态遭到极大破坏; 乙醇脱水处理的纤维, 纤维形态得以很好保持。

用该法制得的浒苔纤维强度较低, 硬度大, 易断裂, 在水中易溶解, 还需要对浒苔多糖的提取工艺和浒苔多糖纤维的纺丝工艺作相应的改进, 以期获得实用化的浒苔纤维, 相关工作目前正在进行中。



图 3 浒苔多糖膜的亲水性测定

Fig. 3 Water affinity determination of Enteromorpha polysaccharide membrane

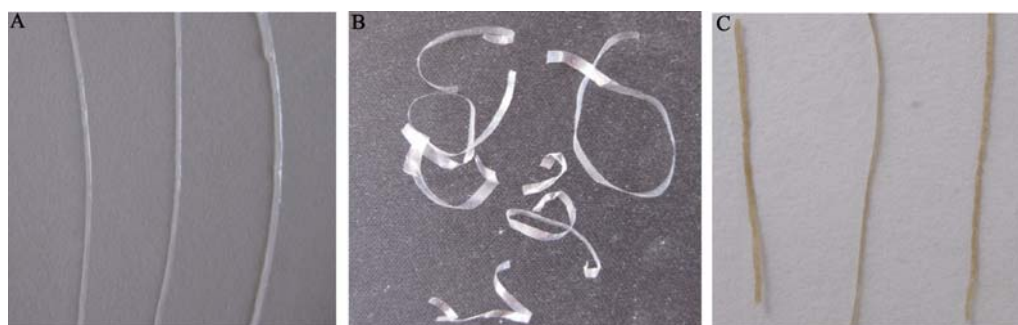


图 4 浒苔多糖纤维的形态照片

Fig. 4 Morphology of Enteromorpha polysaccharide fiber

A. 湿态; B. 自然干燥; C. 乙醇脱水干燥

A. wet fibers; B. fibers dried in air; C. fibers dewatered with alcohol

参考文献:

- [1] 齐晓辉, 李红燕, 郭守东, 等. 4 种不同来源浒苔中多糖的提取分离及理化性质[J]. 中国海洋大学学报, 2010, 40(5): 15-18.
- [2] 林文庭. 浅论浒苔的开发与利用[J]. 中国食物与营养, 2007(9): 23-25.
- [3] 石学连, 张晶晶, 王晶, 等. 浒苔多糖的分级纯化及体外抗氧化活性研究[J]. 中国海洋药物, 2009, 3: 44-49.
- [4] 周慧萍, 蒋巡天, 王淑如, 等. 浒苔多糖的降血脂及其对 SOD 活力和 LPO 含量的影响[J]. 生物化学杂志, 1995, 11(2): 161-165.
- [5] 徐大伦, 黄晓春, 杨文鸽, 等. 浒苔多糖的分离纯化及其对非特异性免疫功能的体外实验研究[J]. 中国食品学报, 2006, 6(5): 17-21.
- [6] 姜丽萍, 孔庆山, 纪全, 等. 海藻酸钠/水溶性甲壳素共混纤维的制备和性能研究[J]. 合成纤维, 2007, 12: 12-15.
- [7] 张立传, 周学山, 全凤玉, 等. 海藻纤维柔软机理模型的初步研究[J]. 合成纤维, 2010, 9: 16-19.

- [8] 尹利众, 薛志欣, 夏延致, 等. 一种新型海藻纤维-卡拉胶纤维的制备[J]. 合成纤维, 2010, 3: 27-30.
- [9] XU Fu-chao, XUE Zhixin, YE Nai-hao, et al. Isolation, Purification and Analysis on the Polysaccharide of *Enteromorpha*[J]. Science Technology and Engineering, 2010, 10(10): 2413-2415.
- [10] 王铭和. 琼胶和卡拉胶的生产和应用[M]. 北京: 海洋出版社, 2001: 40.
- [11] Tanaka F. Thermoreversible gelation strongly coupled to coil-to-helix transition of polymers [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2004, 38(3-4): 111-114.
- [12] 孟凡玲, 罗亮, 宁辉等. K-卡拉胶研究进展[J]. 高分子通报, 2003(5): 49-55.

Feasibility of wet-spinning of fibers from *Enteromorpha* polysaccharides

XUE Zhi-xin¹, YE Nai-hao², JIANG Xue-qin¹, XIA Yan-zhi¹, WANG Xia¹, FU Yong-qiang¹, XU Fu-chao¹

(1. Cultivating Base of National Key Lab of Novel Fiber and Modern Textile, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. Yellow Sea Fisheries Research Institute, Chinese Academy of Fishery Sciences; Qingdao 266071, China)

Received: Dec., 25, 2010

Key words: *Enteromorpha* polysaccharide; wet-spinning; fiber

Abstract: The rheological property of the *Enteromorpha* polysaccharide solution and the morphological structure, tensile mechanic performance and hydrophilic-hydrophobic properties of *Enteromorpha* polysaccharide membrane were studied in this paper. The Feasibility of wet-spinning of fibers from *Enteromorpha* polysaccharides was explored. The results show that the *Enteromorpha* fiber can be made by wet-spinning with the coagulating bath of barium chloride solution.

(本文编辑: 康亦兼)