

海藻酸锌纤维

秦益民¹, 周香香¹, 刘宗楠², 杨豆豆², 沈良¹, 于奎¹

(1. 嘉兴学院材料与纺织工程学院, 浙江嘉兴 314001;

2. 青岛明月海藻集团有限公司, 山东青岛 266400)

摘要:海藻酸锌纤维是一种具有优良生物活性的功能性纤维材料, 可以通过湿法纺丝直接制备, 也可以通过海藻酸钙纤维进行离子交换间接制备。在间接法制备海藻酸锌纤维的过程中, 可以通过控制海藻酸钙纤维与锌盐的质量比例得到含不同浓度锌离子的纤维。由于纤维中含有对伤口的愈合有促进作用的锌离子, 海藻酸锌纤维通过持续释放锌离子在医用敷料的生产中有特殊的应用价值。试验结果表明: 海藻酸锌纤维在释放锌离子的过程中可以起到抑制细菌增长的作用, 在医疗卫生领域具有特殊的应用价值。

关键词:海藻酸纤维; 锌离子; 吸附性能; 医用敷料

中图分类号: TQ341.9

文献标志码: A

文章编号: 1001-7054 (2013) 04-0026-03

作为一种高分子羧酸, 海藻酸可以和不同的金属离子结合后形成盐。海藻酸的钠、钾、铵盐是水溶性的, 除了海藻酸镁以外, 海藻酸和二价金属离子形成的盐都是不溶于水的^[1]。采用二价金属离子为凝固剂时, 可以将水溶性的海藻酸盐通过湿法纺丝制成海藻酸盐纤维^[2]。

以水溶性的锌盐为凝固剂得到的海藻酸锌纤维是一种具有特殊性能的化学纤维。锌是生命必需的微量元素之一, 它参与人体中多种酶的构成, 具有极其广泛的生理作用。在医疗领域, 严重烧伤会引起人体内锌的缺乏, 并因此影响伤口的正常愈合^[3], 在医用敷料中加入锌离子后, 通过创面补锌, 可以起到促进伤口愈合的作用^[4]。在功能性食品领域, 海藻酸锌纤维是一种优良的膳食纤维, 可以通过持续释放锌离子起到为人体补锌的作用。

本文介绍了海藻酸锌纤维的制备方法及其性能和应用。

1 海藻酸锌纤维的制备

海藻酸可以和不同的金属离子反应后形成胶体, 所形成的胶体的性能与海藻酸对金属离子的结合力有很大的关系。在制备海藻酸纤维的过程中, 海藻酸钠水溶液通过喷丝孔被挤入含有二价金属离子的水溶液中, 纤维的形成过程是水溶性的海藻酸钠转换成非水溶性的海藻酸盐的过程, 是一个典型的离子交换过程。由于钙盐的成本低并且对人体无毒性, 目前商业性生产的海藻酸纤维均为以氯化钙为凝固剂制得的海藻酸钙纤维。

海藻酸锌纤维可以通过直接或间接的方法制备。把海藻酸钠水溶液通过喷丝孔挤入氯化锌水溶液后, 可以直接得到海藻酸锌纤维。中国专利 96121462.7^[5]介绍了一种海藻酸锌纤维的生产方法: 22.5 kg 的黏度为 0.07 Pa·s 的海藻酸钠被溶解在 500 kg 的水中得到纺丝溶液, 用计量泵通过孔径为 0.08 mm 的喷丝孔挤入质量分数为 10% 的氯化锌凝固浴中, 以 1.2 倍牵伸后, 用 95% 乙醇处理纤维, 离心脱去乙醇后烘干纤维, 然后切割成

稿日期: 2013-01-18

作者简介: 秦益民 (1965—), 男, 博士, 教授, 主要研究领域为功能性高分子材料的研究与开发。

5 cm 长的短纤维。通过梳理机梳理, 交叉铺网机铺成网后, 用针刺成非织造布, 即可以制备海藻酸锌医用敷料。

海藻酸锌纤维也可以通过处理海藻酸钙纤维后间接得到。作为一种高分子羧酸, 海藻酸对不同的金属离子具有很不相同的结合力。Haug 和 Smidsrod^[6] 发现海藻酸对金属离子的亲和力的次序为: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} = Ni^{2+} = Zn^{2+} > Mn^{2+}$ 。海藻酸和钙离子的结合力在许多金属离子中是比较弱的。正因为如此, 海藻酸钙纤维可以和许多金属离子的水溶液发生离子交换, 当溶液中的金属离子替换了纤维中的钙离子后, 海藻酸钙纤维可以被转换成含不同金属离子的纤维。

由于在固体状态下的海藻酸钙纤维很容易在和其他金属离子的水溶液接触时发生离子交换, 用氯化锌水溶液处理海藻酸钙纤维后可以很方便地得到含锌的海藻酸纤维^[7-8]。把海藻酸纤维用硫酸锌水溶液在不同的条件下处理后, 通过纤维对锌离子的吸附可以在纤维中加入不同量的锌离子。研究结果表明: 处理 0.5 h 后纤维中的锌离子质量含量为 116.0 mg/g, 而处理 24 h 后的锌离子质量含量为 122.6 mg/g, 说明海藻酸纤维对锌离子的吸附是一个较快的过程。

图 1 显示在用硫酸锌处理海藻酸钙纤维的过程中, 溶液中硫酸锌的用量对处理后得到的纤维中锌离子含量的影响。当使用过量的硫酸锌时, 纤维中的锌离子含量可以达到 128.5 mg/g; 而用氯化锌为凝固剂通过湿法纺丝得到的海藻酸锌纤维中的锌离子含量为 164.4 mg/g。这说明在用硫酸锌处理海藻酸纤维时, 纤维中的大部分羧酸基团可以与锌离子结合成海藻酸锌。

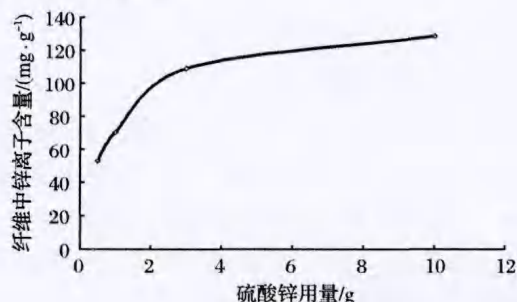


图 1 处理溶液中硫酸锌的用量对海藻酸纤维中锌离子含量的影响

2 海藻酸锌纤维的性能和应用

就医用敷料而言, 锌离子作为人体中的微量金属离子, 如果纤维释放的浓度太高会引起血液中锌离子的过度增加, 破坏人体中各种微量金属离子的平衡。由于海藻酸锌中的锌离子在和伤口渗出液接触时可以被很容易地被置换出来而进入溶液, 因此作为医用敷料的海藻酸纤维只需要很少量的锌离子。在生产上控制锌离子添加量的一个很有效的方法是把纯的海藻酸锌纤维与纯的海藻酸钙纤维混合后加工成敷料。这二种纤维可以分别采用氯化钙和氯化锌为凝固剂制备。

表 1 显示了在把海藻酸钙纤维和海藻酸锌纤维混合后得到的三种含不同海藻酸锌纤维的混合敷料在和生理盐水接触后溶液中的锌离子含量。可以看出: 锌离子的释放是一个相当快的过程, 大部分的锌离子在 15 min 内已经被释放进溶液, 而这种释放量可以很容易地通过控制混合敷料中海藻酸锌的含量来控制。

表 1 含海藻酸锌纤维的混合海藻酸医用敷料释放锌离子的性能

| 海藻酸锌与海藻酸钙 纤维的质量比 | 溶液中锌离子的质量浓度/(mg·L ⁻¹) | | | | | | |
|---------------------|-----------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 15 min | 30 min | 1 h | 4 h | 8 h | 24 h | 48 h |
| 20:80 | 97.8 | 84.5 | 100.0 | 107.3 | 131.2 | 105.8 | 107.0 |
| 40:60 | 190.3 | 206.7 | 184.7 | 271.4 | 309.4 | 275.0 | 281.1 |
| 80:20 | 466.1 | 484.4 | 443.9 | 573.9 | 575.9 | 608.3 | 666.1 |

图 2 显示了含不同量锌离子的海藻酸纤维对枯草芽孢杆菌的抗菌效果。可以看出: 纤维中的锌离子含量对其有明显的抗菌作用。当锌离子含量低于 46.5 mg/g 时, 纤维对枯草芽孢杆菌无明显的抑制作用。随着纤维中锌离子含量的增加, 其抗菌性能得到明显的增强。锌离子含量为 84.9 mg/g 和 124.6 mg/g 的纤维的杀菌率分别为 7.69 % 和 28.18 %。

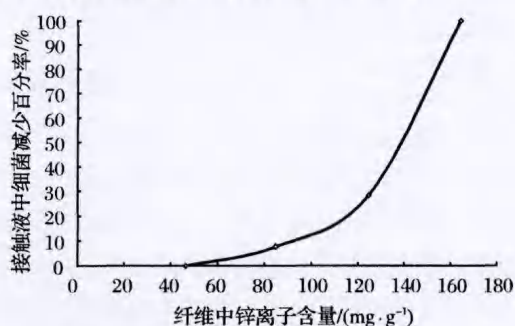


图 2 含不同量锌离子的海藻酸锌纤维对枯草芽孢杆菌的抗菌效果

在具有抑菌作用的同时,从海藻酸锌纤维中释放出的锌离子也具有很好的止血性能。Segal等^[9]的研究结果显示:含锌离子的海藻酸医用敷料与普通海藻酸医用敷料相比有更好的凝血作用及激活血小板的性能,使用在创面上时能提供有效的止血功能。

3 结语

锌离子能参与人体中多种酶的构成,是一种十分重要的微量金属元素。在伤口的形成及愈合过程中,人体中酶及其他生物物质的活性加大,导致锌的大量损失,而含锌的海藻酸医用敷料可以通过对创面的局部补锌,起到促进伤口的愈合作用。

参考文献

- [1] 秦益民,刘洪武,李可昌,等.海藻酸[M].北京:中国轻工业出版社,2008.
[2] Mikoajczyk T, Wolowska-Czapnik D. Multifunctional alginate fibres

with anti-bacterial properties [J]. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe, 2005, 13(3): 35-40

- [3] 陈国贤,韩春茂,王彬.严重烧伤病人微量元素的动态变化[J].肠外与肠内营养,1998,5(3):146-148
[4] 秦益民.功能性医用敷料[M].北京:中国纺织出版社,2007.
[5] 冯鸿诚.活性创口敷料、藻朊酸锌钙纤维无纺布及其制作工艺:CN,96121462.7[P].2002.
[6] Haug, Smidsrod O. Correlation between chemical structure and physical properties of alginates [J]. Acta Chemica Scandinavica, 1967, 21: 768-778.
[7] 秦益民,陈洁.海藻酸纤维吸附及释放锌离子的性能[J].纺织学报,2011,32(1):16-19.
[8] 秦益民,蔡丽玲,朱长俊.海藻酸锌纤维的抗菌性能[J].纺织学报,2011,32(2):18-20.
[9] Segal H C, Hunt B J, Gilding K. The effects of alginate and non-alginate wound dressings on blood coagulation and platelet activation [J]. Journal of Biomaterials Applications, 1998, 12(3): 249-257.

Zinc Alginate Fibers

QIN Yi-min¹, ZHOU Xiang-xiang¹, LIU Zong-nan², YANG Dou-dou¹, SHEN Liang¹, YU Kui¹

(1. College of Material and Textile Engineering, Jiaxing College, Jiaxing 314001, Zhejiang, China;

2. Qingdao Mingyue Seaweed Group Ltd., Qingdao 266400, Shandong, China)

Abstract: Zinc alginate fiber is a novel type of functional fibrous material with excellent bioactivities. Zinc alginate fiber can be made directly through a wet spinning process or indirect ion-exchange of calcium alginate fiber. In the indirect method, fibers with different zinc ion contents can be obtained by controlling the ratio between the weight of calcium alginate fiber and zinc salt. Because the zinc ions have the ability to promote wound healing, zinc alginate fiber has a unique role in the production of functional wound dressings through sustained release of zinc ions. Experimental results show that the zinc ions released from zinc alginate fibers can suppress bacteria growth, enhancing its value in the application of medical and healthcare industry.

Key words: alginate fiber, zinc ion, absorption property, wound dressing

行业动态

宇部工业计划永久性关停日本己内酰胺生产装置

日本宇部工业公司日前表示,公司将在2014年3月份前永久性停止位于日本酒井的己内酰胺生产。宇部工业表示,受经济低迷的影响,己内酰胺的需求增速已经变弱,而且宇部工业的市场份额已经受到新进生产商和现有生产商扩能的严重侵蚀,尤其是中国的生产商。与此同时,苯原料和辅助材料的价格也已大幅上涨。

宇部工业同时还将停止酒井工厂内的己内酰胺衍

生物的生产。该工厂内计划拆除的装置包括10万t/a的己内酰胺装置、20万t/a的氨装置、16万t/a的硫酸铵装置、9.9万t/a的液态二氧化碳装置和5000t/a的1,6-己二醇装置。此外,宇部还在其他三个地方生产己内酰胺,分别是日本宇部、西班牙 Grao de Castellon 和泰国 Mueang Rayong。宇部工业表示,受生产成本居高不下的影响,酒井工厂是竞争能力最差的工厂。

(庞晓华译)