

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017030290204

羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜的制备及对铜离子的吸附性能研究

林燕萍^{1,2} 杨 陈^{1,2}

(1. 江西服装学院 服装管理分院, 江西 南昌 330201; 2. 江西省现代服装工程技术研究中心, 江西 南昌 330201)

摘要: 通过纺制不同壳聚糖含量的羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜, 分析纳米纤维纺丝难度、纤维直径指标及对铜离子吸附能力, 探讨羊毛角蛋白与壳聚糖纳米纤维最佳混合比例。研究表明, 当壳聚糖固含量在 0~15% 时, 纺丝液黏度、电导率与纳米纤维膜对铜离子的吸附量随着壳聚糖固含量的增加而略微增加; 当壳聚糖固含量超过 15% 时, 纺丝液黏度与电导率随着壳聚糖固含量的增加而快速上升, 而纳米纤维膜对铜离子的吸附量则随着壳聚糖固含量的增加而快速下降, 且纺丝难度增加。纳米纤维的直径指标在壳聚糖固含量低于 15% 时, 随着壳聚糖固含量的增加略微降低; 当壳聚糖固含量超过 15% 时, 纤维的直径指标呈现上升趋势, 纤维质量变差。综合各种因素认为: 羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维中壳聚糖固含量应以 10%~15% 为佳。

关键词: 羊毛角蛋白; 壳聚糖; 纳米纤维; 吸附性能

中图分类号: TS 190.2 文献标志码: A

Research of preparation of wool keratin/chitosan nano fiber membrane and properties of adsorption of copper ions

LIN Yanping^{1,2}, YANG Chen^{1,2}(1. School of Clothing Management, Jiangxi Institute of Fashion Technology, Nanchang, Jiangxi 330201, China;
2. Jiangxi Center for Modern Apparel Engineering and Technology, Nanchang, Jiangxi 330201, China)

Abstract: Difficulty of nanometer fiber spinning, fiber diameter and properties of adsorption of copper ions were studied by testing wool keratin/chitosan nano fiber membrane in different proportion to search the optimum proportion of wool keratin and chitosan. Research showed that viscosity and conductivity of spinning fluid and properties of adsorption of copper ions of wool keratin/chitosan nano fiber membrane were all increased with chitosan content rising in 0~15% except fiber diameter indexes. When chitosan content over than 15%, viscosity and conductivity of spinning fluid and fiber diameter indexes were all increased with chitosan content rising except properties of adsorption of copper ions which were led to difficulty of nanometer fiber spinning increasing. It was believed that chitosan content in wool keratin/chitosan nano fiber membrane should be controlled in 10%~15% based on testing indexes above.

Keywords: wool keratin; chitosan; nanometer fiber; adsorption properties

良好的降解性与生物相容性使得羊毛角蛋白在生物材料领域具有较为广阔的市场前景^[1-3]。壳聚糖是通过脱乙酰作用从几丁质中得到的, 具有良好

的微生物降解性, 且与生物器官、血液等生物组织具有较好的相容性, 在医药、食品、生物工程领域取得较多的研究成果^[4-6]。我国每年都有大量的羊毛下脚料废弃, 利用羊毛角蛋白与其他材料复合纺丝制备纳米纤维进行铜离子的吸附过滤已经成为一个研究热点。赵兵^[7]利用羊毛角蛋白与丝素进行纳米纺丝制备的纳米纤维膜经验证对铜离子具有较好的吸附作用。本文通过利用羊毛角蛋白与壳聚糖共混

收稿日期: 2017-03-30

基金项目: 江西省教育厅科技计划项目(GJJ161203)

第一作者简介: 林燕萍, 副教授, 主要从事功能性材料研究,

E-mail: linyanping_q@126.com。

后纺制羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜,并测试羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜的物理性能及对铜离子的吸附性能,为羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜的应用开发提供一定的参考经验。

1 实验部分

1.1 实验材料

脱脂羊毛纤维;壳聚糖(莱州市海力生物制品有限公司)、碳酸钠(嘉兴市鑫啸化工有限公司)、硫化钠(山东锦龙化工硫酸盐有限公司)、十二烷基硫酸钠(厦门仁驰化工有限公司)、尿素(山东华鲁恒升化工(集团)有限公司)、六氟异丙醇(南京国晨化工有限公司)、三氟乙酸(济南万兴达化工有限公司)、乙二胺四乙酸(上海市欣诚化工有限公司)、硝酸铜(济南乐奇化工有限公司),所选实验化学试剂均为分析纯。

1.2 实验仪器

纳米静电纺丝机、AUX320 万分之一电子天平(岛津企业管理(中国)有限公司北京分公司)、透析袋(上海新睿生物科技有限公司,透析袋的截留相对分子量在8 000~14 000)、NDJ-1 旋转黏度计(上海精密科学仪器有限公司)、DDSJ-308A 型号电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司)、RHP-225L 可编程恒温恒湿试验机(东莞市环瑞环境测试设备有限公司)、RXH-4-C 热风循环烘箱(泰州金诚制药机械有限公司)、TM3030 台式扫描电子显微镜(日立高新技术公司)、UV759S 紫外可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 静电纺丝液的制备

将脱脂羊毛去表面杂质后,投入到浴比1:35、水温100℃的尿素/硫化钠/十二烷基硫酸钠的混合溶液中,混合液中尿素的质量浓度为8 g/L,硫化钠的质量浓度为19 g/L,十二烷基硫酸钠的质量浓度为42 g/L。将装有脱脂羊毛的尿素/硫化钠/十二烷基硫酸钠的混合溶液的烧杯放置在温度为55℃的恒温水浴锅中,待其完全溶解后,利用透析袋对溶解液进行透析,制成质量百分数为1.15%羊毛角蛋白溶液,将制备的羊毛角蛋白溶液在25℃的烘箱中干燥成膜^[8]。将干燥后羊毛角蛋白膜投入到六氟异丙醇中,制成以六氟异丙醇为溶解液的质量百分数为10%的羊毛角蛋白溶液。利用三氟乙酸溶解壳聚糖,制备成以三氟乙酸为溶液、质量百分数为3%的壳聚糖溶液。根据计算纳米纤维中壳聚糖固含量的比例为0%、5%、10%、15%、20%、30%、40%、60%、100%的比例配置纺丝液。

1.3.2 静电纺丝液黏度与电导率测试

依据GB/T 22235—2008《液体黏度的测定》,使用NDJ-1 旋转黏度计测试不同比例的静电纺丝液的黏度。使用DDSJ-308A 型号电导率仪测试不同比例的静电纺丝液电导率,DDSJ-308A 型号电导率仪选用实际电导池常数为0.996的DJS-1 型的铂黑电极。

1.3.3 静电纺丝

将不同比例的静电纺丝液混合均匀后依次注入到静电纺丝机,利用静电纺丝机进行静电纺丝。静电纺丝机参数设置为:喷丝孔内径为0.6 mm,喷丝口到纤维收集板的距离为12 cm,静电纺丝机工作电压为18 kV,纺丝速度以纺丝液用量计算,为0.3 mL/h。

1.3.4 直径指标

使用TM3030 台式扫描电子显微镜对不同比例羊毛角蛋白与壳聚糖纺制的纳米纤维进行微观形貌观察。纤维试样及仪器测试设置:纳米纤维试样喷金时长为90 s,扫面加速电压为15 kV,利用扫描电镜图上比例尺对随机选取的100根纳米纤维进行最大值、最小值、平均值、直径不匀率进行测试。

1.3.5 铜离子吸附能力测试

将不同比例的纳米纤维膜剪成直径为45 mm圆形,取200 mL质量浓度为100 mg/L的硝酸铜溶液以2.0 mL/min的速度循环过滤3 h。取滤液20 mL加入到20 mL浓度为25 mmol/L的乙二胺四乙酸中,使用UV759S 紫外可见分光光度计测试硝酸铜溶液过滤前后滤液在波长740 nm处的吸光度^[9]。依据下式计算纳米纤维膜对铜离子的吸收量,该实验重复5次,取测试结果的平均值。

$$Q = \frac{c' - c''}{m}v$$

式中:Q为铜离子的吸收量,mg/g;c'为过滤前硝酸铜溶液质量浓度,mg/L;c''为过滤后硝酸铜溶液质量浓度,mg/L;m为纳米纤维素膜的质量,g;v为硝酸铜溶液的体积,L。

2 结果与讨论

2.1 静电纺丝液黏度与电导率测试

静电纺丝液黏度与电导率随壳聚糖含量变化曲线见图1。静电纺丝液黏度在壳聚糖固含量低于15%时保持相对稳定,当壳聚糖固含量超过15%时呈现快速上升趋势,静电纺丝液电导率在壳聚糖固含量5%~15%时保持相对稳定,超过15%时呈现快速上升趋势。这是由于当壳聚糖的固含量低于15%时,随着壳聚糖增加,壳聚糖中的羟基与氨基容

易与静电纺丝液中的羊毛角蛋白的亲水基团形成氢键,从而保持静电纺丝液黏度的相对稳定,而当壳聚糖固含量超过15%,壳聚糖分子结构内部氢键作用形成一定比例的无定形区包裹静电纺丝液中的羊毛角蛋白,使得纺丝液呈现两相结构,从而使得静电纺丝液黏度增加。同理,当壳聚糖的固含量超过15%时,静电纺丝液的两相结构,使得壳聚糖中的氨基大量解离,提高了纺丝液的电导率。静电纺丝液黏度与电导率是静电纺丝可行的重要指标,直接影响静电纺丝的效果,研究表明,当壳聚糖固含量低于15%时,静电纺丝较为顺畅,当壳聚糖固含量超过15%时,纺丝液容易堵塞针头,使得纺丝难度加大,纤维质量变差。

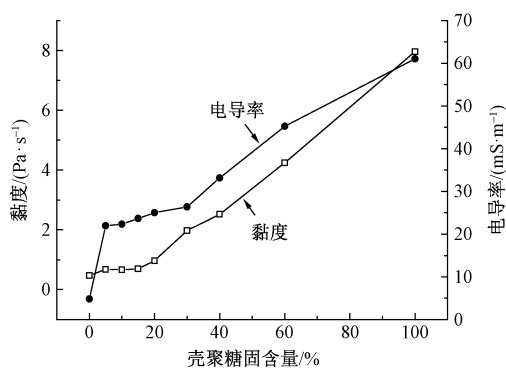


图1 静电纺丝液黏度与电导率随壳聚糖固含量变化曲线

2.2 纳米纤维的直径指标

不同壳聚糖固含量静电纺羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维直径指标见表1。壳聚糖固含量在0~15%之间时羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维的最大直径、最小直径、平均直径及不匀率随壳聚糖固含量的增加而下降,在壳聚糖固含量为15%时到达最低值,而后随着壳聚糖固含量的增加而增加,因此从测试数值来看,静电纺丝液中壳聚糖固含量在10%~15%为最佳。

2.3 铜离子吸附能力测试

不同壳聚糖固含量纺制出来的羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜对铜离子吸附能力不同。铜离子吸附量随壳聚糖固含量变化曲线见图2。壳聚糖固含量低于15%时,羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜对铜离子的吸附量随着壳聚糖固含量的增加略微增加,在15%时达到最高值,从吸附量数据上当壳聚糖固含量在0~15%之间时,吸附量稳定增加,而当壳聚糖固含量超过15%时,羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜对铜离子的吸附量大幅降低,这是由于纳米纤维的细度越细、比表面积越大、单位质量的纳米纤维膜对铜离子吸附能力越高,综合考虑羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维的纺制难度、纤维直径指标及

表1 不同壳聚糖固含量静电纺羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维直径指标测试结果

壳聚糖固含量/%	最大直径/nm	最小直径/nm	平均直径/nm	不匀率 CV值/%
0	929.25	304.34	532.63	35.23
5	897.18	291.56	523.48	33.56
10	879.43	283.58	515.92	31.32
15	874.37	280.39	509.39	28.24
20	907.04	302.18	529.22	34.82
30	925.93	310.34	548.02	37.34
40	972.35	323.35	557.25	39.67
60	1002.40	369.43	573.53	42.19
100	1036.36	395.52	592.35	48.59

对铜离子吸附能力的影响,壳聚糖固含量保持在10%~15%之间最佳。

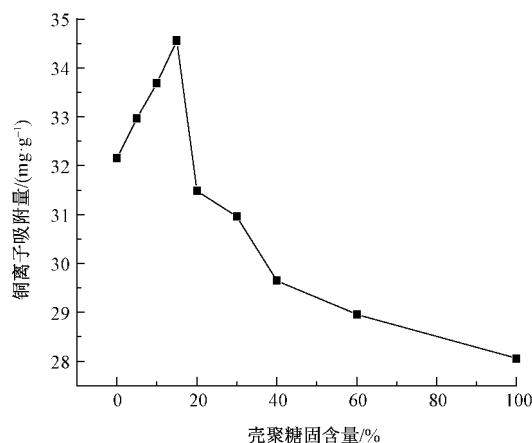


图2 铜离子吸附量随壳聚糖固含量变化曲线

3 结论

①当壳聚糖固含量在0~15%时静电纺丝液黏度与电导率随着壳聚糖固含量的增加而略微增加,基本保持稳定;当壳聚糖固含量超过15%时纺丝液黏度与电导率随着壳聚糖固含量的增加而呈现快速上升趋势,同时纺丝难度增加。

②羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维的直径指标则当壳聚糖固含量低于15%时随着壳聚糖固含量的增加略微降低,基本保持稳定,当壳聚糖固含量超过15%时纤维的直径指标呈现快速上升趋势,纤维质量变差。

③羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜对铜离子的吸附量当壳聚糖固含量低于15%时随着壳聚糖固含量的增加略微增加,基本保持稳定,当壳聚糖固含量超过15%时羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤维膜对铜离子的吸附量随着壳聚糖固含量的增加而快速下降。综合各种因素认为羊毛角蛋白/壳聚糖纳米纤

维中壳聚糖固含量应以10%~15%为佳。

参考文献:

- [1] 张华林. 羊毛角蛋白羧甲基壳聚糖复合膜的制备及性能研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [2] 刘梅, 于伟东. 羊毛角蛋白作为生物医用材料的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(9): 111-113.
- [3] 张华林, 陈治清. 羊毛角蛋白作为骨组织工程支架材料的研究进展[J]. 国际口腔医学杂志, 2007, 34(3): 220-222.
- [4] ZIVANOVIC S, LI Jiajie, DAVIDSON M, et al. Physical, mechanical and antibacterial properties of chitosan/PEO blend films [J]. Biomacromolecules, 2007(8): 1505-1510.
- [5] KIM I Y, SEO S J, MOON H S, et al. Chitosan and its derivatives for tissue engineering application [J]. Biotechnol Adv, 2008, 26: 1-21.
- [6] TAN H P, CHU C R. Injectable in situ forming biodegradable chitosan-hyaluronic acid based hydrogels for cartilage tissue engineering [J]. Biomaterials, 2009, 30: 2499-2506.
- [7] 赵兵. 一种吸附重金属离子的静电纺羊毛角蛋白/丝素复合纤维膜及其制备方法: 中国, 88105607, 2013101039663 [P]. 2013-07-17.
- [8] 苟明霞, 杨旭红, 孟广利. 羊毛角蛋白的提取方法[J]. 毛纺科技, 2011, 39(3): 18-21.
- [9] 万和军, 马明波, 唐志荣, 等. 羧基化改性静电纺天然棕色棉纤维素膜的金属铜离子吸附性能[J]. 纺织学报, 2016, 37(4): 1-6.