

文章编号: 0253-9721(2007)09-0001-03

经纳米壳聚糖处理的桑蚕丝纤维聚集态结构

王成^{1,2}, 林红², 路艳华², 陈宇岳²

(1. 浙江纺织服装职业技术学院, 浙江 宁波 315100; 2. 苏州大学 材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要 通过采用离子凝胶法制备的纳米壳聚糖处理桑蚕丝纤维, 研究桑蚕丝纤维经不同质量分数纳米壳聚糖分散液处理后的聚集态结构变化。研究表明: 桑蚕丝纤维经纳米壳聚糖分散液处理后, 纤维内部聚集态结构呈现出 β 化趋势, 结晶度和热稳定性提高; 随着纳米壳聚糖质量分数的进一步提高, 桑蚕丝纤维 β 化趋势增强, 热稳定性更好。

关键词 纳米; 壳聚糖; 桑蚕丝; 聚集态结构

中图分类号: TSI 02. 6 文献标识码: A

Aggregation structure of *B. mori* silk treated with chitosan nanoparticle dispersed solution

WANG Cheng^{1,2}, LIN Hong², LU Yanhua², CHEN Yuyue²

(1. Zhejiang Textile & Fashion College, Ningbo, Zhejiang 315100, China;

2. School of Material Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract Chitosan nanoparticles were prepared by the ionotropic gelation method. The aggregation structure change of *B. mori* silk treated with chitosan nanoparticle dispersed solution with different mass concentrations was studied. The results show that the conformation of *B. mori* silk treated by chitosan nanoparticles has the trend of β -sheet, and the crystallinity and thermodynamic stability increase. Moreover, as mass concentration increases, the trend of β -sheet strengthens and the thermodynamic stability further improves.

Key words nano; chitosan; *B. mori* silk; aggregation structure

纳米壳聚糖是一种具有优良理化性能和生物活性的天然材质, 属于优异的环保型纳米材料, 目前在药物载体及缓释、基因运载等医药领域的研究和应用较多。文献[1]研究表明纳米壳聚糖处理过的棉织物具有比壳聚糖更为优良的抑菌性能, 因此, 利用纳米壳聚糖来开发功能纺织品有着广阔的应用前景。

前期研究表征了纳米壳聚糖的生成, 并探究了经纳米壳聚糖处理后桑蚕丝纤维的填充特性、力学性能的变化^[2]。本文在此研究的基础上, 采用纳米壳聚糖分散液对桑蚕丝纤维进行处理, 探讨了桑蚕丝纤维经纳米壳聚糖分散液处理后聚集态结构的变化规律, 为桑蚕丝纤维的功能化改性提供理论依据。

1 实验

1.1 材料

桑蚕熟丝线; 壳聚糖, 脱乙酰度 92%; 柠檬酸, 三聚磷酸钠, Spar-80, 双氧水, 均为化学纯。

1.2 样品制备

1.2.1 处理液的制备

取一定量降解的壳聚糖^[3]充分溶解于一定质量分数的柠檬酸溶液中, 加入少量分散剂 Spar-80, 在一定转速的搅拌状态下, 逐滴加入三聚磷酸钠 (TPP) 溶液, 制得纳米壳聚糖分散液^[4-6]。

收稿日期: 2006-10-20

修回日期: 2007-04-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50073013); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金项目(20060285004)

作者简介: 王成(1981-), 男, 硕士。主要研究方向为蚕丝纤维改性。陈宇岳, 通讯作者, E-mail: chenyy@suda.edu.cn。

1.2.2 处理液对桑蚕丝的处理工艺

桑蚕熟丝线 → 在处理液中浸渍 1 h → 80 °C 预烘 5 min → 160 °C 焙烘 3 min → 漂洗 → 80 °C 烘干。

空白对照样为跟踪工艺处理的普通桑蚕熟丝线,即未经处理液处理,其它工序均相同。

1.3 测试方法

1.3.1 红外光谱分析

采用美国产 Nicolet 5700 型红外光谱仪进行分析;测试条件:KBr 压片法,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次。

1.3.2 X 射线衍射分析

采用荷兰帕纳科公司产 X Pert-Pro MPD 型 X 射线衍射仪进行分析;测试条件:管电压 40 kV,管电流 30 mA,扫描速度 $2\text{ (}^\circ\text{)}/\text{min}$,扫描范围 $5^\circ \sim 45^\circ$,铜靶。

1.3.3 热分析

采用 PE 公司产 Pyris Diamond TG DTA 仪进行测试。测试条件:升温速度为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;扫描温度范围为室温 ~ 400 °C;气氛为氮气;流量为 $20\text{ mL}/\text{min}$ 。

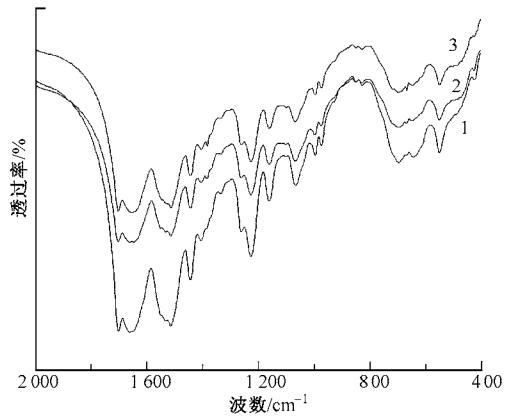
2 结果与分析

2.1 桑蚕丝纤维的红外光谱分析

图 1 为桑蚕丝纤维的红外光谱图。可以看出,对照样丝纤维在 1662.5 、 1515.3 、 646.7 cm^{-1} 处有吸收峰值,分别对应酰胺 I 的无规构象峰、酰胺 II 的 β 折叠构象峰、酰胺 V 的无规构象峰。经质量分数 0.2% 的纳米壳聚糖分散液处理后,酰胺 V 的无规构象峰明显变弱,而且酰胺 II 的无规构象峰也略微变弱,说明丝纤维内部构象有 β 化趋势。而经质量分数 0.5% 的纳米壳聚糖分散液处理后,酰胺 I 的无规构象峰对应波数为 1657.8 cm^{-1} ,酰胺 II 的 β 化折叠峰对应波数为 1514.4 cm^{-1} ,均向低波数偏移,而且酰胺 II 的无规构象峰几乎消失,这说明与质量分数 0.2% 的纳米壳聚糖分散液处理相比,质量分数增大到 0.5% 时,桑蚕丝纤维内部构象进一步有 β 化趋势。这是部分纳米壳聚糖填充进丝桑蚕纤维内部后,使部分蛋白质次价结构重组,使桑蚕丝纤维内部的大分子结构变得更紧密、更规整^[7]。

2.2 桑蚕丝纤维的 X 射线衍射分析

图 2 为桑蚕丝经质量分数为 0.2% 的纳米壳聚糖分散液处理前后的 X 射线衍射对比曲线图。对照样 0.2% 纳米壳聚糖分散液处理曲线的 X 射线衍射特征峰 1 和特征峰 2 中 2θ 角很接近,分别是

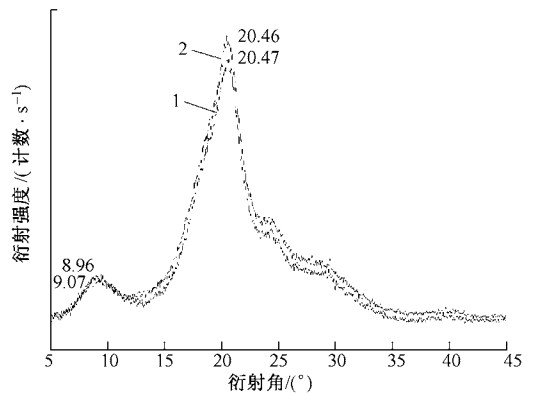


注:1—对照样;2—0.2%纳米壳聚糖分散液处理样;3—0.5%纳米壳聚糖分散液处理样。

图 1 桑蚕丝的红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectra of *B. mori* silk

9.07° 、 8.96° 和 20.47° 、 20.46° ,说明桑蚕丝纤维经纳米壳聚糖分散液处理后,基本微细结构没有发生根本的改变。但从图中可以看出,处理前后桑蚕丝纤维的衍射曲线强度发生了比较明显的变化,可判明经纳米壳聚糖分散液处理后桑蚕丝纤维的结晶度有所提高^[8]。这与纳米壳聚糖进入桑蚕丝纤维内部,使桑蚕丝纤维内部部分构象 β 化有关;同时,也与桑蚕丝纤维在纳米壳聚糖分散液处理过程中的部分弱结构被剥离有关^[2],因而相对结晶度提高。



注:1—对照样;2—0.2%纳米壳聚糖分散液处理样。

图 2 桑蚕丝的 X 射线衍射曲线

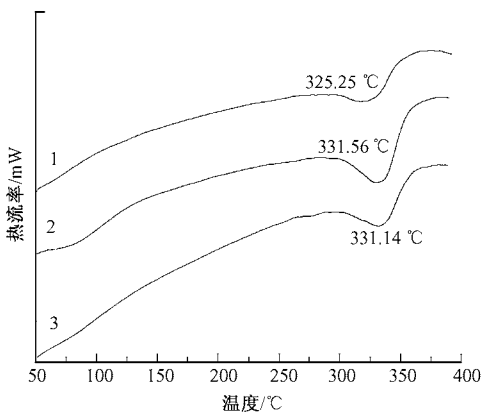
Fig.2 X ray diffraction of *B. mori* silk

2.3 桑蚕丝纤维的热性能分析

通过对纳米壳聚糖分散液处理前后桑蚕丝的热失重进行分析比较发现:对照样普通桑蚕丝的最大热失重分解温度为 $296.17\text{ }^\circ\text{C}$;经质量分数为 0.2% 的纳米壳聚糖分散液处理后桑蚕丝最大热失重分解温度为 $299.10\text{ }^\circ\text{C}$;当纳米壳聚糖的质量分数提高到 0.5% 时,桑蚕丝热分解温度又进一步升高至

302.51 °C。这与桑蚕丝内部结构呈现 β 化趋势有关,从而使热稳定性增强,这一研究结果与红外光谱和X射线衍射的研究结论相吻合。

通过DSC差示扫描量热法对经不同质量分数纳米壳聚糖分散液处理的桑蚕丝进行研究,发现经纳米壳聚糖分散液处理有助于提高蚕丝纤维的热稳定性,如图3所示。对对照样桑蚕丝曲线的最大吸热分解温度是325.25 °C,经质量分数0.2%和0.5%纳米壳聚糖分散液处理后桑蚕丝的最大吸热分解温度分别为331.56 °C和331.14 °C,它们的最大吸热分解温度都有所提高。



注:1—对照样;2—0.2%纳米壳聚糖分散液处理样;
3—0.5%纳米壳聚糖分散液处理样。

图3 桑蚕丝的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of *B. mori* silk

3 结论

桑蚕丝经纳米壳聚糖分散液处理后,纤维内部结构呈现 β 化趋势,结晶度有所提高,热稳定性提高。随着纳米壳聚糖质量分数从0.2%提高到0.5%,桑蚕丝纤维 β 化趋势增强,热稳定性提高。 FZXB

参考文献:

- [1] 丁德润,沈勇.壳聚糖衍生物及其纳米粒的抗菌性能研究[J].印染,2005(14):14.
- [2] 王成,陈宇岳,路艳华.纳米壳聚糖的制备及其对真丝纤维性能的影响[J].丝绸,2006(8):32-34.
- [3] 盛以虞,徐开俊,郑凤妹,等.壳聚糖在过氧化氢存在下的氧化降解[J].中国药科大学学报,1992,23(3):173-176.
- [4] 吴振宇,陈钟,黄华,等.离子凝胶法制备壳聚糖纳米微粒[J].南通大学学报:医学版,2005,25(1):20-22.
- [5] Bodmeier R, Chen HG, Paeratakul O. A novel approach to the oral delivery of micro or nanoparticles[J]. Pharm Res, 1989, 6(5):413.
- [6] Calvo P, Remunan-Lopez C, Vila-Jato JL, et al. Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers[J]. J Appl Poly Sci, 1997, 63(1):25.
- [7] 林红.蚕丝纤维的微孔生成及其填埋特性研究[D].苏州:苏州大学,2005:96.
- [8] 林红,陈宇岳,任煜,等.经等离子体处理的蚕丝纤维结构与性能[J].纺织学报,2004,25(3):9-11.
- [9] 周岚,邵建中,郑今欢.特殊热处理对蚕丝丝素结构及其性能的影响[J].浙江工程学院学报,2004,21(2):81-85.