http://pmse.scu.edu.cn

不同盐离子对ι型卡拉胶热塑成膜性能的影响

陈 康[1]，罗子木[2]，孙桂林[1]，张 宇[1]
(1.湖北第二师范学院 化学与生命科学学院，湖北 武汉 430205；2.中广核拓普(湖北)新材料有限公司，湖北 汉川 431615)

摘要：文中以水为增塑剂，研究了不同卡拉胶/水溶液比例制备卡拉胶膜材料的热塑加工工艺。在此基础上，分别以Ca^{2+}，Na^{+}和Mg^{2+}为交联剂，研究了盐离子的种类和浓度对ι型卡拉胶膜材料结构及性能的影响。结果表明，ι型卡拉胶可以在水的作用下，在热压机中热塑加工成型，当ι型卡拉胶/水质量比为1:0.8左右时成膜效果最佳。卡拉胶膜的结构性能受材料的塑化效果和盐离子的静电协同作用共同影响。随着离子半径减小(Ca^{2+}>Na^{+}>Mg^{2+})，盐离子与水分子的水合作用增强(Ca^{2+}<Na^{+}<Mg^{2+})，热塑性卡拉胶的塑化效果、膜透光性和热稳定性依次降低。与未改性卡拉胶相比，盐离子改性卡拉胶材料的拉伸强度和断裂伸长率均有所提高，说明盐离子的静电作用可以增加卡拉胶分子链之间的缠结，提高其力学性能；对比3种盐离子，Ca^{2+}浓度在0～50 μL范围内，改性卡拉胶的拉伸强度和断裂伸长率由原来的4.94 MPa和6.4%分别提高到了10.18 MPa和9.2%；由于Ca^{2+}与水分子水合作用较弱及二价离子具有更强的静电作用，其改性卡拉胶材料的力学性能与其它2种盐离子相比效果更佳。

关键词：ι型卡拉胶；盐离子溶液；热塑性；力学性能
中图分类号：TQ321 **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555(2024)05-0031-08

卡拉胶又称鹿角菜胶，是从角叉菜属、麒麟菜属和杉藻属等海藻中提取出的一种硫酸盐多糖高聚物[1]，具有重复的*a*-(1→4)-D-半乳吡喃糖-*β*-(1→3)-D-半乳吡喃糖(或3,6内醚-D-半乳吡喃糖)二糖单元骨架结构[2]。根据硫酸酯结合的形态，卡拉胶可以分为κ型(κ-Carrageenan)、ι型(ι-Carrageenan)、λ型(λ-Carrageenan)等[3]。因其具有生物相容性、可生物降解性、亲水无毒、成本低等特点，被广泛用于食品药品等行业[4]。

卡拉胶对盐离子的存在较为敏感。研究表明，盐离子可以影响卡拉胶的螺旋转变和聚集行为[5]。低浓度时，K^{+}，Mg^{2+}和Ca^{2+}能显著提高卡拉胶凝胶强度,但高浓度时，凝胶变脆，内聚性和弹性降低。K^{+}利于κ型卡拉胶的凝胶化，Ca^{2+}利于ι型卡拉胶的凝胶化[6,7]。加入某些离子半径与K^{+}接近的阳离子，如Rb^{+}，NH_4^{+}，Ca^{2+}，Cs^{+}，Ti^{+}等也可以提高κ型卡拉胶的凝胶化能力。在一定浓度范围内，Ca^{2+}，K^{+}，Rb^{+}，Cs^{+}和NH_4^{+}等阳离子能显著提高κ型和λ型卡拉胶的凝胶强度。在适当Na^{+}浓度下，ι型卡拉胶的存储模量、凝胶-溶胶转变温度和焓稳定性均有所增加[8]。阴离子对κ-卡拉胶胶凝化的影响不如阳离子，甚至会对胶凝化有抑制作用[9]。尽管文献中对无机盐与卡拉胶作用机理的理解各不相同，但普遍认为当无机盐加入到卡拉胶溶液中，自由水分子的数量会因阳离子的强水合作用减少，从而削弱了水分子与卡拉胶离子链之间的静电作用和氢键作用，以此来促进卡拉胶离子链之间的疏水作用和氢键作用[10]。

对于卡拉胶的改性方法，目前主要是以溶液法为主，即将卡拉胶溶解于水溶液中(溶质与溶液比例为1:5～100)进行改性，这种方法溶剂使用量大，后处理过程繁琐，耗时耗能，难以产业化。熔融加工是材料制备及生产的一种较理想的加工方法，其主要

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0082
收稿日期：2023-08-30
基金项目：国家自然科学基金资助项目(51903077)
通讯联系人：张宇，主要从事高分子材料加工成型研究，E-mail: starpeer@hue.edu.cn

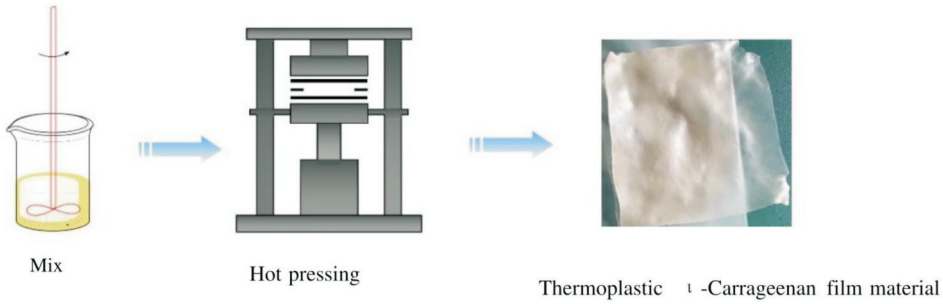


Fig. 1 Process flow of hot pressing of *ι*-Carrageenan film

原理是将原料进行热熔融后，在加工设备中（密炼机、挤出机和热压机等）进行改性加工。但纯卡拉胶没有熔点，不能直接在热机械设备中加工成型，因此对卡拉胶材料的熔融制备及研究报道很少。

由于卡拉胶可以溶解于水，因此本文以水为增塑剂，以*ι*型卡拉胶为研究对象，通过调控*ι*型卡拉胶与水的比例，探究*ι*型卡拉胶材料的热塑加工成型工艺，建立一种*ι*型卡拉胶膜材料的热塑加工成型方法。然后在此基础上以盐离子（Ca^{2+}，Na^{+}和Mg^{2+}）为改性剂，探究不同种类及含量的盐离子对*ι*型卡拉胶材料结构性能的影响，进一步构建*ι*型卡拉胶热塑加工制备工艺，研究宏观性能及微观结构之间的构效关系，为*ι*型卡拉胶的熔融加工工艺及复合材料制备提供理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化钠：7647-14-5，分析纯，购于成都市科隆化学品有限公司；氯化镁（7647-14-5）、氯化钙（10043-52-4）：分析纯，购于国药集团化学试剂有限公司；*ι*型卡拉胶：9062-07-1，分析纯，购于生工生物有限公司；去离子水：实验室自制。

热压机：R-3202，武汉启恩科技发展有限责任公司；电子分析天平：FA2004，上海舜宇恒平科学仪器有限公司；真空干燥箱：DZF-6050，上海三发科学仪器有限公司。

1.2 卡拉胶热压成膜工艺

称取一定质量*ι*型卡拉胶和去离子水在烧杯中混合均匀，放入塑料模具中，将模具放至热压机中，在温度90 ℃，压力40 MPa的条件下热压5 min，结束后关闭温度控制系统，打开水冷系统，使机器温度降至20 ℃以下，泄压取出模具，即可得到热塑性卡拉胶膜材料，如Fig.1所示。调控卡拉胶和水的质量比（1:0.4，1:0.6和1:0.8）制备一系列热塑性卡拉胶膜材料，并分别命名为CH0.4，CH0.6和CH0.8，其中，C表示*ι*型卡拉胶（*ι*-Carrageenan），H表示水溶液。实验结果表明，当卡拉胶与水的质量比为1:0.8时，膜材料表面无明显颗粒，在此比例时卡拉胶已经完全熔融塑化。

1.3 盐离子改性卡拉胶膜的制备

配置浓度为0.1 g/L的Ca^{2+}，Na^{+}和Mg^{2+}离子溶液。将*ι*型卡拉胶、去离子水和盐离子溶液按一定比例在烧杯中混合均匀后按照1.2.1节的方法进行材料制备。控制卡拉胶与去离子水的质量比为1:0.8，改变盐离子的种类和浓度制备一系列热塑性改性卡拉胶膜材料。将含10 μL 0.1 g/L Na^{+}溶液浓度的样品命名为CLNa10，其中C表示*ι*型卡拉胶，*L*表示离子溶液，Na10表示加入的离子种类与溶液浓度。样品具体命名及配方见Tab.1。

1.4 测试与表征

1.4.1 红外分析：采用傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR，Nicolet 6700，美国赛默飞世尔科技公司）进行红外分析。在室温条件下，对膜材料进行分析。扫描次数为32次，光谱分辨率为4 cm^{-1}，波数范围为400～4000 cm^{-1}。

1.4.2 紫外光谱分析：使用紫外可见吸收光谱仪（UV-Vis，HP8453，上海魁元科学仪器有限公司）测量热塑性卡拉胶片材的透光率。裁取0.6 cm×5 cm制得的热塑性卡拉胶膜材料试样，将试样放置于石英比色皿中进行光谱扫描。扫描波长范围为500～

Tab. 1 Nomenclature and formulation of composite samples

Name	*m*(carrageenan)/g	*m*(water)/g	*V*(ionic solution) /μL
CH0.4	2.86	1.14	0
CH0.6	2.50	1.50	0
CH0.8	2.22	1.78	0
CLNa10	2.22	1.78	10
CLNa20	2.22	1.78	20
CLNa30	2.22	1.78	30
CLNa40	2.22	1.78	40
CLNa50	2.22	1.78	50
CLMg10	2.22	1.78	10
CLMg20	2.22	1.78	20
CLMg30	2.22	1.78	30
CLMg40	2.22	1.78	40
CLMg50	2.22	1.78	50
CLCa10	2.22	1.78	10
CLCa20	2.22	1.78	20
CLCa30	2.22	1.78	30
CLCa40	2.22	1.78	40
CLCa50	2.22	1.78	50

800 nm。

1.4.3 X射线衍射分析：采用X射线衍射仪（XRD,Y-2000，丹东浩元仪器有限公司）进行测定。裁取2.5 cm×5 cm的热塑性卡拉胶膜材料置于底盘中，使用玻片压平，放置在仪器正中央后固定，调整位置使样品位于底盘中心。扫描范围2θ= 5°～40°，电压40 kV，电流40 mA，入射光为CuKα（λ = 0.154 nm），步长0.02°，每步时间为0.15 s。

1.4.4 扫描电子显微镜分析：改性卡拉胶片材截面的微观结构采用扫描电镜（SEM，Quanta 200FEG，荷兰FEI公司）进行观察。将热塑性卡拉胶膜材料置于液氮中冷冻脆化，用镊子将样品折断，得到冷冻条件下的样品断裂截面。对样品断裂截面处喷金处理，通过扫描电镜观察复合材料断裂横截面的微观形貌结构。加速电压20 kV，放大倍数3000。

1.4.5 热稳定性分析：用热重分析仪（TG，STA 449C，美国耐驰科学仪器商贸有限公司）分析样品的热稳定性。将热塑性卡拉胶膜材料置于氮气气氛中进行测试，升温速率为10 ℃/min，测试温度范围为30～800 ℃，记录在此条件下各组样品相对于温度的失重和最大降解温度。

1.4.6 力学性能测试：将哑铃型片材在室温和湿度为60% RH的恒湿箱内平衡14 d后在电子式万能试验机（6P-Ts 2000s，深圳高品检测设备有限公司）上进行拉力测试。将制备好的哑铃条状样品置于拉力测试仪的两端夹具上，按照ASTM D882-81，拉伸速度5 mm/min，夹具间距为40 mm进行拉伸测试，每组样品选取5根样条进行测试，去除偏差较大的样品，得样品的拉伸强度（σ_b，单位MPa）和断裂伸长率（ε_b，单位%）。

2　结果与讨论

2.1　傅里叶变换红外光谱分析

Fig.2为ι型卡拉胶膜材料的FT-IR图谱对比图谱可以看出，所有谱线中都显示了相似的吸收振动峰。对于CH，3413 cm^{-1} 处为O—H键的伸缩振动吸

收峰。1221 cm^{-1}处为硫酸基的伸缩振动吸收峰。920 cm^{-1}处为C—O键的特征伸缩振动吸收峰，表明了3,6-脱水-D-半乳糖（DA）的存在[11]。805 cm^{-1}处为脱水D -半乳糖残基(DA2S)C2上的硫酸酯，为ι型卡拉胶的特征吸收峰[12]。

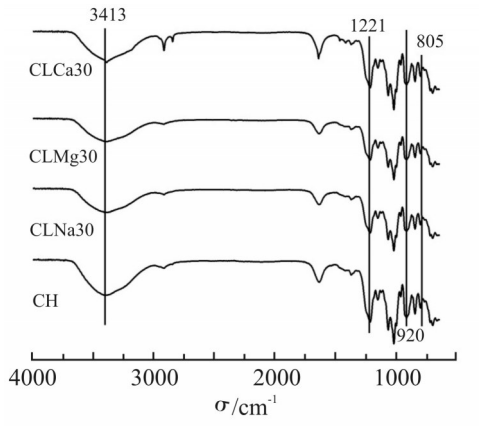


Fig. 2 FT-IR spectra of *ι*-carrageenan sheets

与CH相比，CLCa30，CLNa30和CLMg30氢键区（3000～3700 cm^{-1}）的吸收均减弱，这是因为阳离子与水分子之间的水合作用较ι型卡拉胶与水分子之间的氢键作用强，水分子优先和阳离子结合，且阴离子也能和水分子发生水合作用，导致ι型卡拉胶与水分子的氢键作用减弱；氢键吸收峰减小的次序为CLCa30＞CLNa30＞CLMg30，这是因为离子半径Ca^{2+}＞Na^{+}＞Mg^{2+}，与水分子的水合作用强弱Mg^{2+}＞Na^{+}＞Ca^{2+}；与CH相比，CLCa30，CLNa30，CLMg30硫酸基的吸收峰均减弱，表明加入盐离子削弱了硫酸基团的静电排斥作用[13]，促使ι型卡拉胶离子链发生聚集[14]，游离的硫酸基团减少。

2.2 结晶结构分析

Fig.3为ι型卡拉胶膜材料的XRD图谱。图中可以看出，纯ι型卡拉胶粉末C在2θ=7°和2θ=17°处有2个结晶峰。与C相比，CH在2θ=7°和17°附近的衍射峰几乎消失，这是由于卡拉胶离子链上的硫酸基、羟基、醚键和水分子之间发生了水合作用[15]，使得骨架结构的有序性被打乱，材料的结晶度下降，在2θ=22.4°出现新衍射峰是热压成型后分子链重结晶所形成的；与CH相比,CLNa和CLCa复合膜在2θ=21°处衍射峰的强度有所增强，并且随着离子浓度增加，峰的强度也逐步增强，这是由于离子溶液的加入，增加了卡拉胶分子链之间的疏水作用和氢键作用，削弱了卡拉胶分子链之间的静电排斥作用，使得结晶度增大。而CLMg复合膜衍射峰出现在2θ=7°和2θ=17°，与纯ι型卡拉胶粉末的衍射峰位置相同，且衍射峰的强度与纯卡拉胶相比有所升高，由红外结果可知，Mg^{2+}与水分子强的水合作用使得卡拉胶分子与水分子作用很弱,从而对卡拉胶的结晶结构影响不大。

2.3 形貌分析

Fig.4为ι型卡拉胶膜材料片材断面的电镜图。对于纯卡拉胶材料，在热压成型过程中，卡拉胶在水、温度和压力的作用下，发生颗粒润胀、破碎和分子结构打开，最终实现完全熔融，形成均匀透明的膜材料[16,17]。水在热塑加工过程中可以降低卡拉胶分子之间的相互作用。如图所示，CH0.4表面还有明显

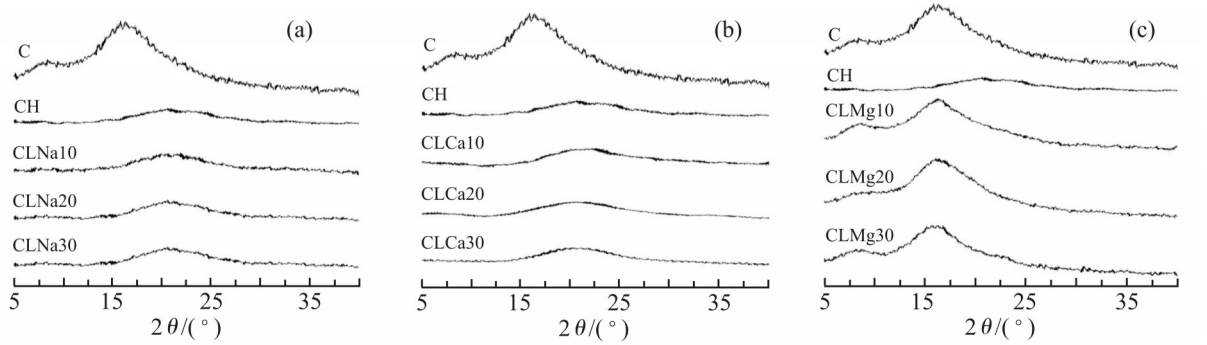


Fig. 3 X-ray diffraction pattern of (a) Na^{+} modified *ι*-carrageenan sheets, (b) Ca^{2+} modified *ι*-carrageenan sheets and (c) Mg^{2+} modified *ι*-carrageenan sheets

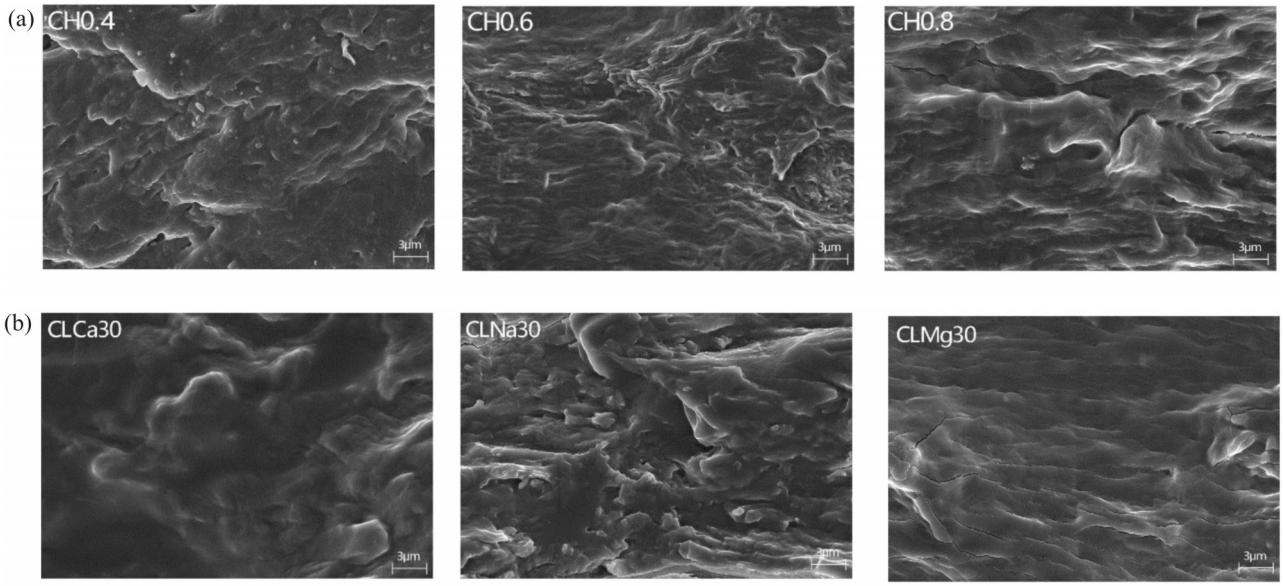


Fig. 4 SEM images of (a) CH sheets and (b) saline ions modified *ι*-carrageenan sheets

的颗粒存在,说明在此比例下,卡拉胶不能完全熔融塑化。随着水分含量增加,卡拉胶膜截面颗粒逐渐减小,到卡拉胶/水质量比为1:0.8时(CH0.8),材料的截面无明显颗粒,这表明在此比例左右,卡拉胶可以完全熔融塑化。与CH0.8相比,加入盐离子溶液后,片材表面均出现明显颗粒,这表明盐离子的水合作用降低了卡拉胶的热塑加工性。对比3种盐离子改性材料,CLMg30材料断面较平坦且有明显裂纹,说明Mg^{2+}强的水合作用导致卡拉胶与水的相互作用很弱,其对材料的塑化效果影响最大。

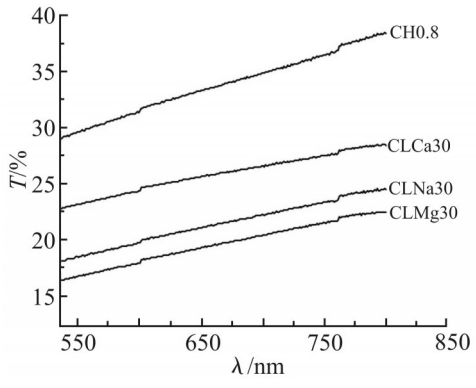


Fig. 5 UV-vis spectra of *ι*-carrageenan sheets

2.4　透光率分析

Fig.5为ι型卡拉胶膜材料在500～800 nm波长范围内的光谱扫描结果。通常,材料的透光率可以评价复合材料的相容性。由图可见,CH0.8的膜透光率高于3种无机盐改性膜,盐离子的加入降低了卡拉胶的亲水性,降低了材料的热塑加工性,从而降低了材料的透光性。对比不同盐溶液改性卡拉胶膜材料,3种膜材料的透光率为CLCa30> CLNa30> CLMg30,这是因为盐离子与水分子相互作用越强,对卡拉胶热塑加工影响越大,材料的透光性越低。

2.5　热稳定性分析

Fig.6为ι型卡拉胶膜材料的TG曲线。不同复合材料的热失重曲线主要分为3个阶段。第1个阶段在40～169 ℃,质量损失主要是内部结合水的挥发[18],4种材料在燃烧第1阶段的趋势基本相同,失重率为7%左右。第2个阶段在169～176 ℃,4种曲线急剧下降,失重率为16%左右。在此阶段,卡拉胶发生了强烈的热解反应,结构发生了开环、断键等系列反应,生成了小分子、自由基和气体等,在此过程中,盐离子可以与羟基自由基结合,终结自由基反应,又能促进可燃物质脱水炭化,生成膨胀炭层[18]。第3个阶段在176～800 ℃,在775 ℃之前,此过程中曲线下降速率大大减缓,燃烧产物进一步分解为小分子碳氢化合物。从图可知,4种材料的热重曲线变化规律总体相差不大,这可能是因为加入盐离子的量很少,对膜材料的热稳定性影响不大。与CH相比,CLNa30和CLMg30的热失重率略高,这是因为Na^{+}和Mg^{2+}离子的水合作用降低了卡拉胶的塑化效果,

降低了材料的热稳定性。而CLCa30的热失重率与CH相比略高，表明Ca^{2+}低的水合作用和二价离子与卡拉胶的静电相互作用提高了材料的热稳定性。

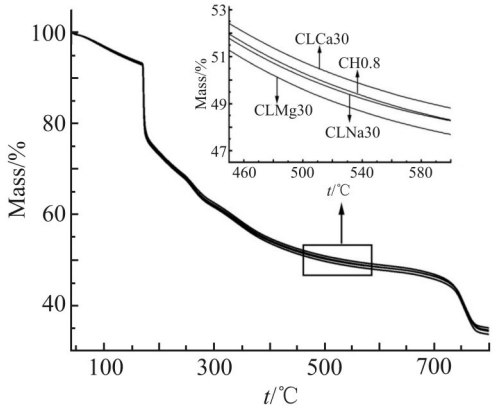


Fig. 6 TG curves of *t*-carrageenan sheets

2.6 力学性能分析

Fig.7为*ι*型卡拉胶膜材料的力学性能图。所有膜材料在测试前均在湿度为60%RH的恒湿体系中平衡14 d后进行测试，通过水分含量测试，所有材料的水分含量保持的20%左右。从图中可以看出，在0～50 μL浓度范围内，随着盐离子含量的增加，Mg^{2+}和Na^{+}改性卡拉胶的拉伸强度和断裂伸长率均呈现先上升后下降的趋势；Ca^{2+}改性卡拉胶的拉伸强度与Mg^{2+}和Na^{+}呈现相同的规律，但断裂伸长率随着离子浓度增加而逐步提高。卡拉胶膜的力学性能受材料的塑化效果和盐离子的协同作用两方面共同影响。在低盐浓度时，盐离子的水合作用对卡拉胶的热塑效果影响较小，并且盐离子与卡拉胶的静电相互作用可以提高卡拉胶分子间的相互作用，有利于分子之间的缠结；但是高盐浓度下，盐离子的水合作用使得卡拉胶大分子链与水分子的相互作用逐渐减弱或被屏蔽[10]，不利于热塑性，导致力学性能下降。与CH相比，加入盐离子溶液后，在一定浓度范围内，卡拉胶膜材料的拉伸强度和断裂伸长率均有所提高，表明盐离子的静电相互作用能增加卡拉胶分子之间的相互作用，提高材料的力学性能。对比3种盐离子改性卡拉胶材料，Ca^{2+}由于较低的水合作用和二价离子更强的静电作用，使得其改性卡拉胶材料的力学性能与其它2种盐离子相比效果更好。

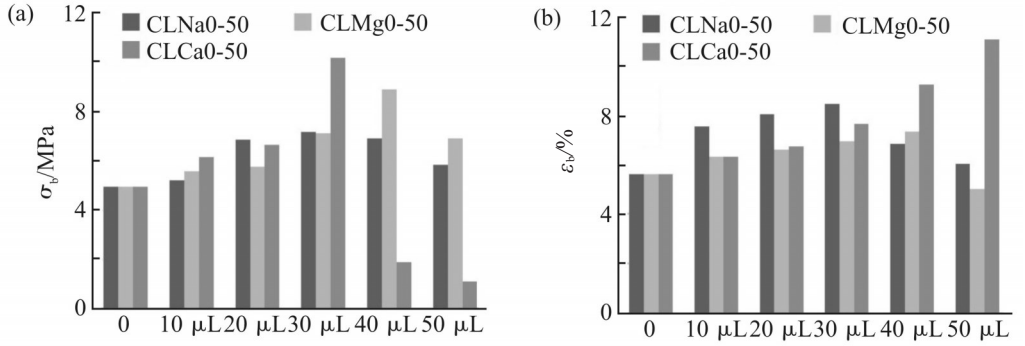


Fig. 7 Mechanical properties diagram of *t*-carrageenan sheets
(a) : tensile strength; (b) : elongation at break

3 结论

本文以水为增塑剂，盐离子溶液为交联剂，成功制备一系列热塑性卡拉胶膜材料。结果表明，水分子和卡拉胶的氢键作用可以降低卡拉胶自身的相互作用，使得卡拉胶能在一定的温度和压力条件下热塑加工成型。盐离子溶液与卡拉胶的作用机理主要有两方面：一方面，盐离子和水的水合作用降低了卡拉胶与水分子的相互作用，从而降低了卡拉胶的热塑加工性。随着盐离子的水合作用增强（Ca^{2+}<Na^{+}<Mg^{2+}），改性卡拉胶的膜透光性和热稳定性依次降低；另一方面，盐离子的静电作用可以增加卡拉胶分子链之间的缠结，与未改性卡拉胶相比，盐离子改性卡拉胶材料的拉伸强度和断裂伸长率均有所提高。对比3种盐离子，Ca^{2+}由于较低的水合作用和二价离子更强的静电作用，使得其改性卡拉胶材料的力学性能与其它2种盐离子相比效果更佳。此工作为卡

拉胶材料的热塑加工制备及其复合材料的研究奠定了一定的理论基础。

参考文献:

[1] Cao C, Feng Y, Kong B, *et al*. Textural and gel properties of frankfurters as influenced by various kappa- carrageenan incorporation methods[J]. Meat Science, 2021, 176: 108483.

[2] Yan P, Yuan J, Kang X, *et al.* Characteristics, formation mechanism and stability of high internal phase emulsions stabilized by porcine plasma protein (PPP)/carrageenan (CG) hybrid particles[J]. Food Bioscience, 2022, 47: 101751.

[3] Udo T, Mummaleti G, Mohan A, *et al.* Current and emerging applications of carrageenan in the food industry[J]. Food Research International, 2023, 17: 113369.

[4] Li Z P, Wang J, Chen J F, *et al.* Characteristics and mechanisms of sustainable recovery of perlite from carrageenan residue by green technology and its application in carrageenan extraction[J]. Journal of Cleaner Production, 2024, 434: 140131.

[5] Yuan K C, Chiang Y C, Li P H, *et al*. Physicochemical and release properties of anthocyanin gastric floating tablets colloidized with κ- carrageenan/metal ions[J]. Food Hydrocolloids, 2024, 150: 109674.

[6] Cao C, Liang X, Xu Y, *et al.* Effects and mechanisms of different κ- carrageenan incorporation forms and ionic strength on the physicochemical and gelling properties of myofibrillar protein[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2024, 257: 128659.

[7] María C N, Artemio P, Teodoro E S, *et al*. Sol- gel transition diagram and theoretical study of κ-carrageenan in the presence of calcium ions[J]. Food Science and Technology, 2023, 182: 114867.

[8] Elfaruk M S, Wen C, Chi C, *et al*. Effect of salt addition on iota-carrageenan solution properties[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 113: 106491.

[9] Phillips G O, Williams P A. Handbook of hydrocolloids[M].3rd ed. New York: CRC Press, 2009.

[10] 苏一帆, 钱志强, 刘忠. 无机盐对κ-卡拉胶凝胶行为影响的机理[J]. 盐科学与化工, 2021, 50(8): 16-20.
Su Y F, Qian Z Q, Liu Z. Mechanism of the effect of inorganic salts on κ- carrageenan gel behavior[J]. Journal of Salt Science and Chemical Industry, 2021, 50(8): 16-20.

[11] Sima, Samahe S, Eric M, *et al.* κ-carrageenan nanocomposite as an efficient acidic bio- based catalyst for the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1296: 136827.

[12] Vishnuvarthanan M, Ramji V. Mechanical, barrier, antibacterial and biodegradable properties of carrageenan/natamycin/graphene hybrid bio nanocomposite film for active antimicrobial food packaging applications[J]. Journal of Polymer Research, 2023, 30: 409.

[13] Makshakova O N, Faizullin D A, Zuev Y F. Interplay between secondary structure and ion binding upon thermoreversible gelation of κ-carrageenan[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 227: 115342.

[14] Madruga L Y C, Da C P C F, Marques Nívia do N, *et al*. Effect of ionic strength on solution and drilling fluid properties of ionic polysaccharides: a comparative study between Na-carboxymethylcellulose and Na-kappa-carrageenan responses[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 266: 870-879.

[15] Venegas-Sanchez J A, Motohiro T, Takaomi K. Ultrasound effect used as external stimulus for viscosity change of aqueous carrageenans[J]. Ultrasonics Sonochemistry,2013, 20: 1081-1091.

[16] 杨丽, 李子钰, 张福娟, 等. 黑豆皮乙醇提取物/玉米淀粉/卡拉胶复合膜的物化性质及生物活性表征[J]. 食品与发酵工业, 2022, 48(10): 164-171.
Yang L, Li Z Y, Zhang F J, *et al.* Physicochemical properties and biological activity characterization of black bean peel ethanol extract/corn starch/carrageenan composite membrane[J]. Food and Fermentation Industries, 2022, 48(10): 164-171.

[17] Farahnaky A, Azizi R, Majzoobi M, *et al.* Using power ultrasound for cold gelation of kappa-carrageenan in presence of sodium ions[J]. Innovative Food Science & Emerging Technologies, 2013, 20: 173-181.

[18] 张全意. 卡拉胶纤维成纤过程及阻燃机理研究[D]. 青岛:青岛大学,2019.
Zhang Q Y. Research on the fiber- forming process and flame retardant mechanism of carrageenan fiber[D]. Qingdao: Qingdao University, 2019.

Preparation and Properties of Salt Ions Modified Thermoplastic *ι*-Carrageenan Films

Kang Chen[1], Zimu Luo[2], Guilin Sun[1], Yu Zhang[1]

(*1. College of Chemistry and Life Science, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China;*
2. CGN Topu (Hubei) New Materials Co., LTD., Hanchuan 431615, China)

ABSTRACT: Water and salt ion (Ca^{2+}, Na^{+} and Mg^{2+}) solutions were respectively used as plasticizer and crosslinking agent to prepare thermoplastic ι-carrageenan films. The effects of type and concentration of salt ions on the structure and properties of carrageen films were studied. The experimental results show that carrageenan can be thermoplastic processed in hot press under the action of water, and the optimal mass ratio of carrageenan/water is about 1:0.8. The structure and properties of carrageen film are influenced by the plasticizing effect of processing and electrostatic synergy of salt ions. As the ionic radius decreases (Ca^{2+}> Na^{+}>Mg^{2+}), the hydration of salt ion is enhanced (Ca^{2+}<Na^{+}<Mg^{2+}), the plasticizing effect, film light transmittance and thermal stability of thermoplastic carrageenan decrease successively. Compared with unmodified carrageenan film, the fracture strength and elongation at break of carrageenan modified with salt ions are improved, which indicates that the electrostatic action of salt ions can increase the entanglement between the molecular chains of carrageenan and improve its mechanical properties. Compared with the three salt ions, the tensile strength and elongation at break of Ca^{2+} modified carrageenan increase from 4.94 MPa and 6.4% to 10.18 MPa and 9.2%, respectively. Due to the lower hydration of Ca^{2+} and higher electrostatic action of the bivalent ions, the mechanical properties of carrageenan materials are better than those of the other two salt ions.

Keywords: *ι*-carrageenan; salt ion solution; thermoplasticity; mechanical property