http://pmse.scu.edu.cn

卡拉胶纤维湿法成形与阻燃机理研究进展

张 杰[1,3], 刘学霞[1,3], 曾 越[1,3], 常巧莉[1,3], 耿存珍[2,3], 薛志欣[1,3]

(1. 青岛大学 化学化工学院,山东 青岛 266071;2. 青岛大学 生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室,山东 青岛 266071;
3. 青岛大学 海洋纤维新材料研究院,山东 青岛 266071)

摘要: 纤维在人类社会扮演着重要角色。卡拉胶纤维因其出色的阻燃性能而受到关注。文中从卡拉胶的微观结构入手,系统概述了卡拉胶从溶解到成形的整个湿法纺丝过程,着重介绍了液晶纺丝技术对卡拉胶纤维强度提升的重要意义。接着,详细讨论了卡拉胶及其纤维的阻燃机理。此外,还介绍了卡拉胶纤维的其他性能,包括力学性能、吸湿性和抗菌性。最后,展望了卡拉胶在非传统领域的应用前景,为开发生物基纤维材料和扩展卡拉胶应用领域提供了借鉴。

关键词: 卡拉胶;纤维;湿纺;液晶纺丝;阻燃;机理

中图分类号: TQ340.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2025)06-0181-10

人类文明的发展进步离不开纤维的作用。从最初天然纤维的使用到后来合成纤维的出现,人类社会经历了巨大的变化。纤维不再仅仅用于纺织布匹保暖,而成为如今在不同领域、不同场合使用的关键材料[1~3]。作为三大合成材料之一的合成纤维,其原料高度依赖石油化工行业,但现如今面临着石油资源的匮乏与枯竭,且大多数合成纤维(聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚丙烯纤维、聚氨酯纤维等)易燃或燃烧过程产生熔滴,会对人们的安全造成威胁[4];此外,合成纤维难以降解的属性也给环境带来了不小的压力[5]。而传统的天然纤维(棉、麻、蚕丝等)依赖土地资源,并且同样存在易燃风险[6]。因此,研究人员迫切希望解决这些问题。海洋中的藻类,其细胞壁中含有天然的线型高分子,且多种海藻(海带、石花菜、麒麟菜等)已被规模化种植,吸引了研究人员的关注[7]。随着海藻酸盐纤维成功研制,并发现其具有良好的本质阻燃性、生物相容性、可生物降解及力学性能,同属于海藻多糖的卡拉胶也开始作为纺丝原料受到研究人员的重视[8,9]。

卡拉胶是一种从红藻(角叉菜、石花菜、鹿角菜等)中提取的天然多糖,具有无毒和良好的凝胶特性、生物相容性,常用在食品、医学等领域[10]。κ-和ι-卡拉胶用作纺丝原料首次分别被Kong等[11]和尹利众等[12]所报道,但是其制备的纤维强度不高,性能也较差,且只能在高温制备纺丝液,这是由于卡拉胶以水为溶剂,在常温形成的水凝胶不具备流动性,这是十分不利于实际生产的。后来,笔者课题组在尹利众等[12]的报道基础上以NaOH溶液为溶剂成功解决了流动性问题,并针对卡拉胶纤维的制备及性能,尤其是阻燃机理方面,做了大量的工作。本文综述了卡拉胶在湿法纺丝过程中及性能方面表现出的一些现象,试图分析其内在的联系和规律。此外,还对卡拉胶纤维应用前景和挑战以及卡拉胶的其他可应用领域做了展望。旨在更好地从微观层次理解卡拉胶湿法纺丝的过程和性能,为开发其他生物基纤维材料及拓宽卡拉胶应用领域作参考。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0111
收稿日期:2024-06-20
基金项目:国家自然科学基金面上项目(52173037);青岛大学生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室自主课题(ZFZ201810, ZKT17,TSKT202107)
通讯联系人:耿存珍,主要从事纤维素纤维阻燃研究,E-mail: qdugcz@qdu.edu.cn;
薛志欣,主要从事海洋生物多糖新材料研究,E-mail: xuezhixin@qdu.edu.cn

1 卡拉胶溶解机理与纺丝液性质

湿法纺丝技术的首要环节是获得稳定均一的纺丝液。纺丝液的性质直接关乎到后续处理与产品的性能。理想的纺丝液在常温应具有良好的流动性，这对降低生产成本和设备要求至关重要。因此，实现卡拉胶湿法纺丝的第一步是根据卡拉胶的微观结构，找到一种适宜的溶剂制备纺丝液，讨论影响纺丝的因素。

1.1 卡拉胶的结构与理化性质

卡拉胶是由β-(1-3)-D-吡喃半乳糖和α-(1-4)-D-吡喃半乳糖为基本骨架，通过糖苷键交替连接而成的线型多糖，分子链上含有硫酸酯的铵、钾、钠、镁、钙盐和3,6-脱水半乳糖单位，其化学本质是硫酸半乳聚糖[13]。其中，Kappa（κ-），Iota（ι-）和Lambda（λ）-卡拉胶是3种重要的商品卡拉胶，最常见的是钾盐钠盐混合型卡拉胶，其平均分子量在（100~1000 k）×10^3之间。按照Knutsen等[14]提出的以大写字母代表特定基团的命名方法，理想κ-，ι-和λ-卡拉胶的重复二糖分别为G4S-DA，G4S-DA2S和G2S-D2S,6S。其化学结构式如Fig.1所示，其二聚体分别含有1个、2个和3个硫酸酯基团。

卡拉胶的性质主要来自于分子链上的半酯式硫酸盐基团（$ROSO_3^-$）和与其结合的阳离子以及半乳糖上羟基的强阴离子性。其中，半酯式硫酸盐基团的强亲水性使卡拉胶具有很好的水溶性，不溶于有机溶剂[15]。一般而言，3,6-脱水半乳糖的含量越低，硫酸酯的含量越高，卡拉胶越易溶解。因此，商品κ-，ι-和λ-卡拉胶均能溶于热水，但只有λ-卡拉胶能溶于冷水，而κ-和ι-卡拉胶通常在冷水中形成水凝胶[10]。此外，与硫酸酯结合的阳离子对卡拉胶的溶解有很大的影响。成钠盐的卡拉胶可以溶解于冷水，而κ-和ι-卡拉胶的其他阳离子盐形成水凝胶，λ-卡拉胶则不受阳离子的影响[10]。κ-和ι-卡拉胶溶液冷却时，游离在溶剂中无规线团状的卡拉胶分子会在阳离子的诱导下，先形成有序的双螺旋结构，随后交联形成三维网状结构[16]。λ-卡拉胶不具备形成螺旋的结构基础，并且其2-硫酸基团朝向内部，所以也不能进行交联形成凝胶。由于糖苷键的存在，卡拉胶在中性和碱性介质中很稳定，但非常容易酸解。

1.2 卡拉胶的溶解机理

卡拉胶是一种分子量大且具有多分散性的线型非晶态聚合物。因其分子链上具有许多可电离的金属离子，它还属于聚电解质，具有这类物质的通性。聚合物的溶解经历2个阶段：先是溶剂分子渗入聚合物内部，使聚合物体积膨胀；然后高分子之间的距离不断增大而均匀分散在溶剂中，形成完全溶解的分子分散的均相体系。根据热力学规律，聚合物在升高温度或减小混合热才能使体系溶解。在这个过程中，聚合物原有的结构被破坏，形成独立分子链游离分散在溶剂中的状态。κ-和ι-卡拉胶均能溶解于热水形成高分子溶液，但随着温度的降低会形成凝胶，但它们又有所区别，κ-卡拉胶形成的是脆性凝胶，ι-卡拉胶形成的是弹性凝胶。这个过程涉及2个独立且连续的步骤：首先卡拉胶分子链在合适的阳离子诱导下形成双螺旋结构；然后交联形成三维网状结构，分子变得有序。在凝胶的过程中，合适的阳离子（通常是钾或钙）的存在是必不可少的（Fig.2）[15]。

因此，若要在常温得到可以流动的溶液，而不是凝胶，需要改变原有阳离子在凝胶中的作用。王霞[17]发现，用合适浓度（通常是8%）的NaOH溶液加热溶解κ-和ι-卡拉胶，温度降低至室温后，卡拉胶溶液不再形成凝胶。董敏等[18]在相关研究中发现，

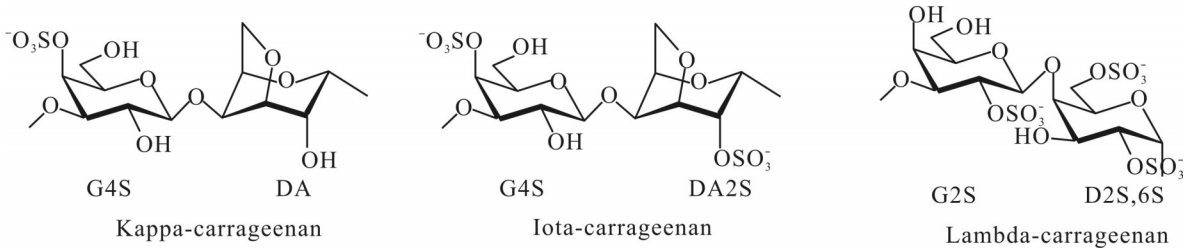


Fig. 1 κ-, ι-, λ-Carrageenan ideal repeating disaccharide unit structural formulae

NaOH水合物可与卡拉胶分子形成氢键，包裹在卡拉胶分子周围，从而破坏卡拉胶分子之间的相互作用，瓦解卡拉胶双螺旋的凝胶结构。在这个过程中，OH^-的存在可以使部分原有的阳离子发生沉淀而被消耗，取而代之的是水合半径较大的Na^+，使卡拉胶分子链间距离增大，不能诱导其形成双螺旋结构，故不再形成凝胶。这个现象与先前介绍的纯度较高的成钠盐的κ-和ι-卡拉胶可溶于冷水结果相似。此外，由于卡拉胶具有良好的耐碱性，NaOH的存在几乎不会破坏卡拉胶的一级结构；而Na^+的存在会影响卡拉胶的二级结构，使分子链的形态发生变化。

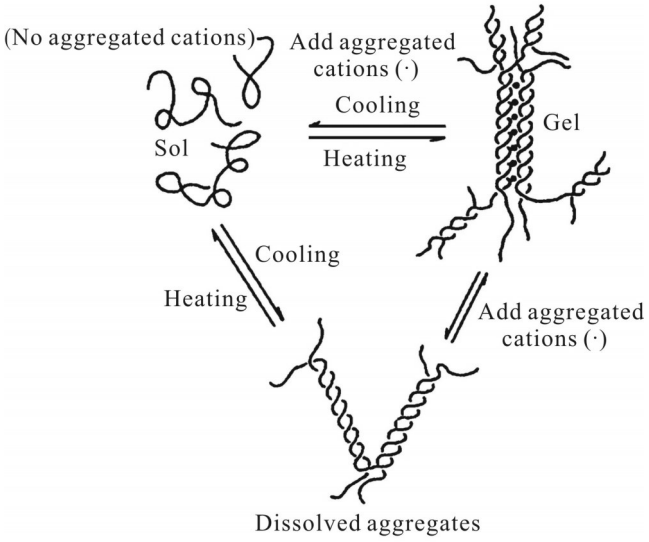


Fig. 2 Schematic diagram of the carrageenan gelation process

1.3 卡拉胶纺丝液的性质

在湿法纺丝中，纺丝液的性质对纤维的影响很大。为了得到较好力学强度的纤维，往往需要较高浓度的纺丝液。对纺丝液的理想要求是其在常温具有较好的流动性和稳定性，这样才更利于纺丝的进行。卡拉胶溶液的黏度几乎随浓度呈指数增加，但随温度升高而降低，这与理想纺丝液是矛盾的[9]。此外，二价阳离子的加入也会影响卡拉胶溶液的黏度：高浓度的二价阳离子会降低卡拉胶溶液的黏度，低浓度的二价阳离子会增加卡拉胶溶液的黏度[15]。据笔者所知，目前能使卡拉胶在常温形成稳定的可纺丝溶液的溶剂只有一定浓度的NaOH溶液。经过多次试验发现，卡拉胶溶液浓度为8%时比较适合纺丝，浓度再增加时，纺丝液消泡时间过长，且不易从喷丝孔喷出。向8%卡拉胶溶液中加入NaOH可以降低其凝胶温度，且当NaOH浓度达到8%时，卡拉胶溶液在室温可以流动。王霞[17]还研究了温度（20~80 ℃）对碱溶8%卡拉胶溶液黏度的影响，有趣的是，随着温度的升高，黏度不是单调指数式下降，而是在45 ℃左右出现一极小值，高于这个温度，黏度又开始上升，接着出现一个极大值后，黏度又随温度的升高而降低（Fig.3）。

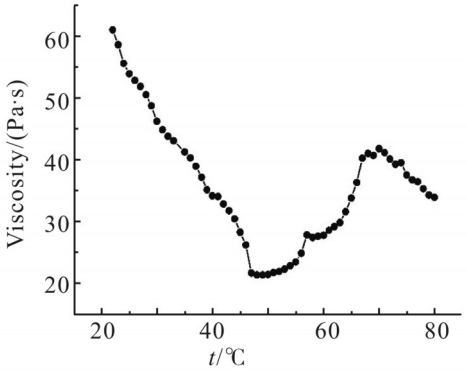


Fig. 3 Effect of temperature on the viscosity of alkali solubilized 8% carrageenan solution[17]

中间这段反常的现象，很有可能是处于液晶态的卡拉胶溶液由各向异性向各向同性转变的过程，但当时仅仅把这简单地看作温度引起卡拉胶分子的降解，显然是不合理的[19]。此外，卡拉胶溶液还存在着剪切变稀的假塑性行为，即纺丝速率也影响卡拉胶纤维的性能[20]。另外，在制备卡拉胶纤维过程中考虑液晶纺丝技术，很有可能打破卡拉胶溶液浓度和黏度的僵局。随着研究的深入，未来有望在常温得到低黏度高浓度的卡拉胶溶液，从而制备出力学性能更好的卡拉胶纤维。

2 卡拉胶纤维湿法成形过程及机理

湿法纺丝技术是将事先得到的纺丝液经由传输装置和喷丝孔喷射到能使其快速凝固的溶液中，该溶液常被称作凝固浴，然后缠绕在辊轴上；紧接着，纤维再次经过溶液，缠绕在另一转速不同的辊轴上，实现对纤维的纵向拉长，该溶液常被称作拉伸浴，这样就得到了初生纤维（Fig.4）；最后，对纤维进行其他处理，使其加强性能和干燥。卡拉胶纤维湿法成形是与卡拉胶溶解恰恰相反的过程。因此，理解卡拉胶溶液在这些过程中发生的变化，对卡拉胶纤维的设计和制备非常重要。

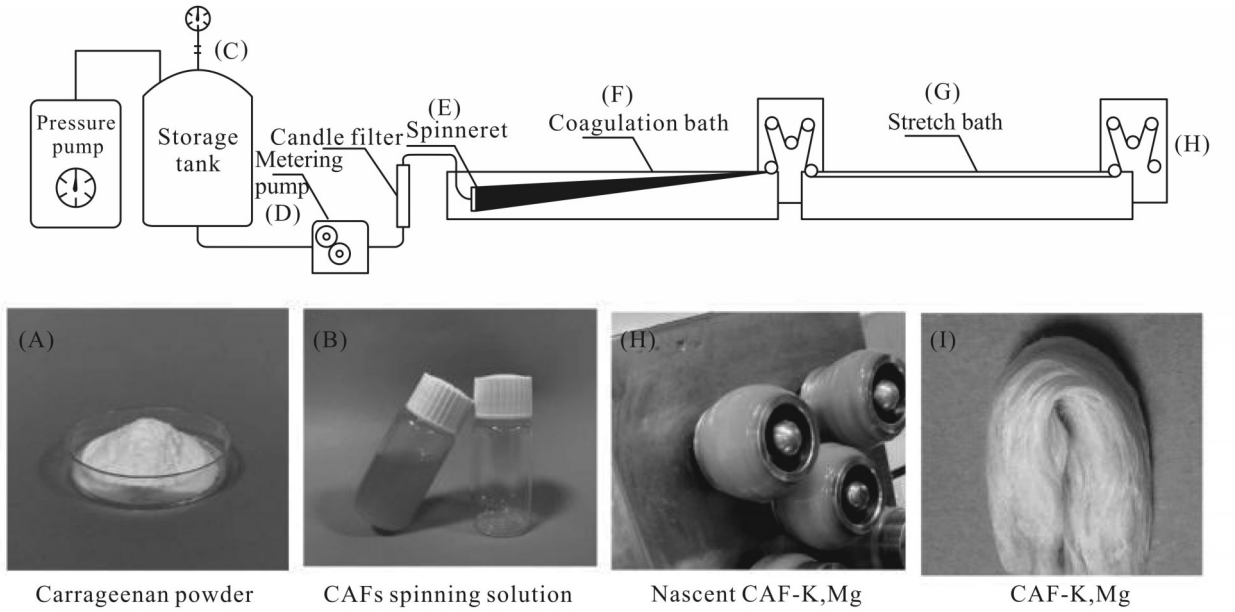


Fig. 4 Diagram of the wet forming process of carrageenan fibers[21]

2.1 纺丝液中金属离子预交联

卡拉胶分子链是线型结构，聚集态结构常常表现为无定形结构。卡拉胶分子中含有阴离子硫酸酯基，能够通过金属离子诱导其分子间的交联与取向，具有形成规则结晶结构的基础。在先前大多数研究中，往往是将碱溶的卡拉胶纺丝液直接通过凝固浴和拉伸浴，而没有对纺丝液做出特别的处理[22~25]。由于纺丝液中分子链排布不均匀，且在成纤过程中与凝固浴和拉伸浴接触时间短，导致制备的卡拉胶纤维结晶度不高，力学性能不好[26]。受到液晶纺丝的启发，董敏等[27]率先向纺丝原液中加入极微量的$BaCl_2$，然后凝固浴和拉伸浴使用乙醇脱水，制备出了力学性能大幅提升的卡拉胶纤维。在这个过程中，少量的Ba^{2+}可以使卡拉胶分子链的排列更均匀，并在纺丝液中诱导卡拉胶分子链向螺旋转变取向。在之前的介绍中可知，卡拉胶不溶于有机溶剂，而乙醇恰恰是与水共溶的有机溶剂。当被NaOH溶解的卡拉胶纺丝液进入这样的凝固浴和拉伸浴中，水分被吸收，成钠盐和少量钡盐的卡拉胶以纤维形态固化析出。此外，在这项研究中，未考虑添加一定量$BaCl_2$后，卡拉胶浓度变化对黏度的影响，所以未能完整体现刚性高分子溶液形成液晶体系的流变学特性：高浓度、低黏度和低剪切速率下的高取向度。韩笑等[28, 29]在此基础上做了深入研究，用相同量（4.6 mmol/L）的Ba^{2+}预交联制备了4种不同浓度（7.0%，7.5%，8.0%，8.5%）的卡拉胶纺丝液。通过偏振光显微镜观察发现，浓度在8.0%时，卡拉胶分子链的排布更为规整。又研究了不同浓度（0~4.2 mmol/L）Al^{3+}预交联制备的浓度为8.0%的纺丝液发现，Al^{3+}浓度为3 mmol/L时，卡拉胶分子链排列最均匀，此时溶液黏度也最大[30]。由此可知，向纺丝液中加入少量阳离子，会影响溶液的黏度，而且黏度在极大值时，卡拉胶分子链的排布最均匀，粒径分布也最均匀，此时经过后续处理得到的纤维性能也最好。在这项工作中，分子链取向变得有序并没有引起黏度的降低，这主要是因为黏度不仅仅受到分子链取向的影响，硫酸酯基间作用力强度的改变是更为主要的影响方式。所以，对金属离子预交联以及使其形成液晶的研究能够很好加强卡拉胶纤维的性能，关于此方面的研究还有待深入。

2.2 卡拉胶纺丝液成纤机理

卡拉胶湿法纺丝的成纤过程，是将溶解的卡拉胶经过喷丝孔到达凝固浴和拉伸浴，发生离子交换或化学反应，使其重新成纤的过程。这个过程其实就像卡拉胶粉末溶解的逆过程，只不过在这个过程中卡拉胶分子重新排列，改变了其三级结构，卡拉胶

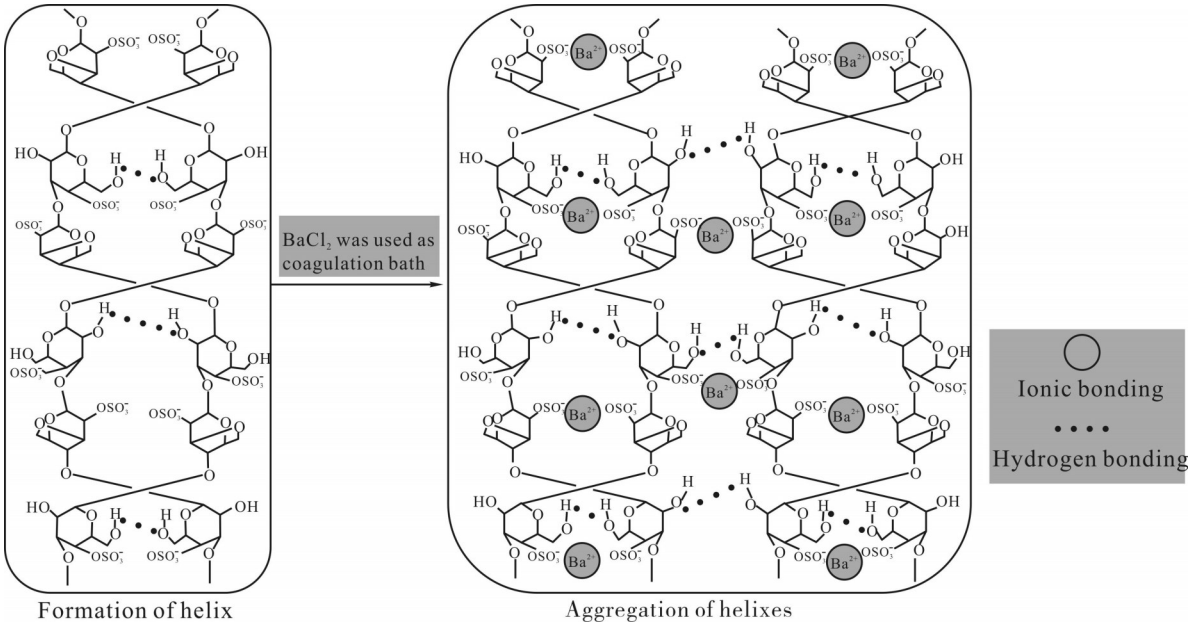


Fig. 5 Schematic diagram of possible formation mechanisms of carrageenan fibers[33]

的形态也发生了变化，对应的性能也发生了改变。因此，如何使溶解在NaOH溶液中的卡拉胶在凝固浴中重新凝固或形成凝胶，以及如何使卡拉胶纤维的性能得到提高或使其原有性能发生改变，这其中的机理是很值得探索的。在先前的研究中，已经发现某些金属阳离子可以使碱溶卡拉胶重新凝固。基于此，笔者课题组对凝固浴和拉伸浴进行设计，包括对阳离子的挑选和组合以及改变离子浓度，创新性的使用有机溶剂来做凝固浴和拉伸浴[27]。

在最初的研究中，主要使用的是κ-和ι-卡拉胶，加热到80 ℃使其完全溶解，形成均一的溶液，然后用注射器喷射到含有K^+，Ba^{2+}，Ca^{2+}等单一金属阳离子溶液中，便可得到初代卡拉胶纤维[31]。在凝固过程中，由于温度突然降低，卡拉胶便会形成凝胶，在纯水中便可得到纤维，但得到的纤维性能很差；与此同时，由于硫酸酯基与不同金属离子的结合能力不同，卡拉胶中的原有阳离子也会与凝固浴中的阳离子发生交换。这样得到的卡拉胶纤维力学性能有所提升，断裂强度在0.765 cN/dtex左右，不同的金属阳离子凝固得到的纤维性能也有很大不同，ι-卡拉胶的性能优于κ-卡拉胶。王霞[17]用2 mol/L NaOH溶解ι-卡拉胶，并在常温用纺丝机进行纺丝，对比了7% $BaCl_2$和$CaCl_2$作为凝固浴纤维的性能，发现经过$CaCl_2$制备的纤维性能远不如$BaCl_2$，后又将经过7% $BaCl_2$凝固浴的纤维在3.5% $BaCl_2$拉伸浴中拉伸，得到的纤维有光泽，强度也有所提升。由此可见，在初生纤维上施加适当的外力，可以改变分子的取向，从而增加纤维的力学性能。燕苗[32]在制备κ-卡拉胶纤维时，对凝固浴和拉伸浴组合进行重新设计，找到了更加绿色环保的KCl-$CaCl_2$（凝固浴-拉伸浴），得到了较为理想的K-Ca卡拉胶纤维。董敏等[33]通过EDS和SEM对以$BaCl_2$为凝固浴的卡拉胶纤维表征，提出了微观层面上的卡拉胶纺丝液的成纤机理：纺丝液中卡拉胶分子长链经自然弯曲、盘旋形成螺旋结构，两链之间的氢键是平衡螺旋结构的主要作用力，其中硫酸酯基在螺旋结构的内外两侧；当纺丝液经过$BaCl_2$凝固浴后，卡拉胶分子中的硫酸酯基和Ba^{2+}通过离子键相结合，由于Ba^{2+}的存在不仅使单个螺旋结构内填充Ba^{2+}，而且各螺旋结构平行聚集，形成稳定的三维网状结构的卡拉胶纤维（Fig.5）。最近一项研究发现，卡拉胶纤维成型过程中，纺丝液与凝固浴间发挥作用的潜在机理包括：(1) 溶剂NaOH扩散到凝固浴；(2) 无机盐阳离子的亲水作用削弱了卡拉胶分子链的亲水性，增强了卡拉胶分子链的氢键作用；(3) 无机盐阳离子进入卡拉胶分子链内部进行交联，平衡硫酸酯基的静电排斥作用；(4) 这些过程在

发挥作用时沿纤维截面径向存在梯度[34]。

2.3 初生纤维的后处理

纺丝成型后得到的初生纤维结构还不够完善，物理力学性能较差，需要进行拉伸、洗涤、干燥和上油等操作，以改善纤维的性能。经过凝固浴和拉伸浴得到的卡拉胶纤维，还附着有凝固剂和溶剂，影响纤维的性能，因此需要进行洗涤去除。洗涤后的卡拉胶纤维分子间还存在大量的水分，所以还需要对其进行干燥。干燥的方式最简单的是自然晾干，其次还可以烘干以及利用乙醇或者一些干燥剂对其进行干燥。用不同方式干燥纤维得到的产品性能是不同的，纤维的干燥速率也会影响纤维的结构和外貌。当用无水乙醇处理纤维时，纤维失水较快，通过电子显微镜能够明显的观察到干燥后的纤维外表面出现纵向的沟壑[27]。另外，有时得到的纤维强度或者韧性不足，还可以通过一些处理方法增强卡拉胶纤维的性能。例如，用环氧氯丙烷甲醇溶液浸泡干燥后的卡拉胶纤维会发生交联反应，纤维的亲水性降低，柔顺性增强；用甘油对卡拉胶纤维进行浸泡处理，处理后的纤维变得圆润光滑柔软，韧性、弹性和耐磨性得到提高，但纤维强度有所下降。目前，对于卡拉胶初生纤维后处理的研究还比较少，此方面也是改善卡拉胶纤维性能的一个突破口。

3 卡拉胶纤维的阻燃机理

火灾对人类的危害不容小觑。在很多场合所用到的材料，人们都希望它们是阻燃的，以满足安全的需要。高聚物的燃烧，在时间上可分为受热分解、点燃、燃烧传播及发展、充分及稳定燃烧、燃烧衰减等5个阶段；在空间上可分为表面加热区、凝聚相转换区（分解、交联、成炭）、气相可燃产物燃烧区等。阻燃技术是通过控制其中一个或者多个条件来实现阻燃，通常是通过在气相、凝聚相或者在两相共同发挥作用来完成阻燃过程。气相阻燃是指阻燃成分在气相中发挥阻燃作用，从而起到延缓或中断燃烧的效果，包括淬灭效应、稀释效应、带走热量、隔绝氧气、吹熄效应等机理。凝聚相阻燃是指在凝聚相中延缓或中断聚合物基体分解燃烧，主要是指聚合物燃烧过程中在表面生成一层不燃烧的固体阻隔层，从而阻断聚合物和火焰的传热和传质[35]。在某些环境下，燃烧的危害远不及烟雾的危害，因此在考虑阻燃的同时，还要考虑抑烟。卡拉胶纤维被认为是一种具有很大应用潜力的不产烟型本质阻燃材料[36, 37]。

3.1 卡拉胶的本质阻燃性

在最初的研究中，尹利众[31]发现，将制备出的卡拉胶纤维放置于酒精灯火焰上，纤维由红色变为黑色，最后变成灰白色；撤去酒精灯后，纤维红热部分立即变黑，纤维不再燃烧，并且在这个过程中基本没有烟雾产生。陈晨[38]测试了卡拉胶粉末的阻燃性能，得到了3种卡拉胶粉末的极限氧指数（LOI）值：κ-型（37%）、ι－型（39%）、λ-型（40%），说明卡拉胶粉末具有本质阻燃性，并且LOI随着硫酸酯基的增多呈现增大趋势。其又通过锥形量热测试数据分析，卡拉胶粉末的阻燃主要来自于凝聚相阻燃。后用苯并四甲酸法对κ-卡拉胶进行脱硫处理，通过热重分析发现，脱硫处理后的卡拉胶粉末燃烧后残炭质量减少，减弱了对燃烧的阻隔作用，导致阻燃性能下降。由此可见，卡拉胶中的硫酸酯基的存在对卡拉胶的阻燃必不可少。卡拉胶中丰富的硫酸酯基使卡拉胶具有本质阻燃性。

3.2 交联金属离子协同阻燃机理

卡拉胶中的硫酸酯基使其具有良好的本质阻燃性。在卡拉胶加工成纤维的过程中，常常会替换掉原有的与硫酸酯基连接的金属离子。在长期实践中发现，卡拉胶纤维的阻燃性能会因这些阳离子的改变而发生变化。王霞[17]测试用Ba^{2+}交联的卡拉胶纤维的阻燃性能时发现，Ba^{2+}的存在可以提高卡拉胶的热稳定性，减缓其裂解速率；并且生成的残留物结构致密，减少了发烟量。陈晨等[38]进一步测试了Ba^{2+}交联的卡拉胶纤维的阻燃性能，其LOI值达到42%，高于卡拉胶粉末的LOI值（39%），属于不燃材料范围，说明Ba^{2+}的引入可以增强纤维的阻燃性能。其又通过热重分析发现，卡拉胶的热失重分为4个阶段：第1个阶段主要是纤维失去从环境吸收的水分及分子内结合水；第2个阶段相邻羟基以水分子的形式脱去，部分糖苷键断裂；第3个阶段主要为糖苷键的断裂及脱磺酸基炭化，产生各种气体，形成中间产物；第4个阶段为卡拉胶纤维的残渣裂解阶段，同时第3阶段产生的炭氧化为CO_2，燃烧过程所产生的二氧化碳能直接与金属离子作用，生成碳酸盐。阻燃作用

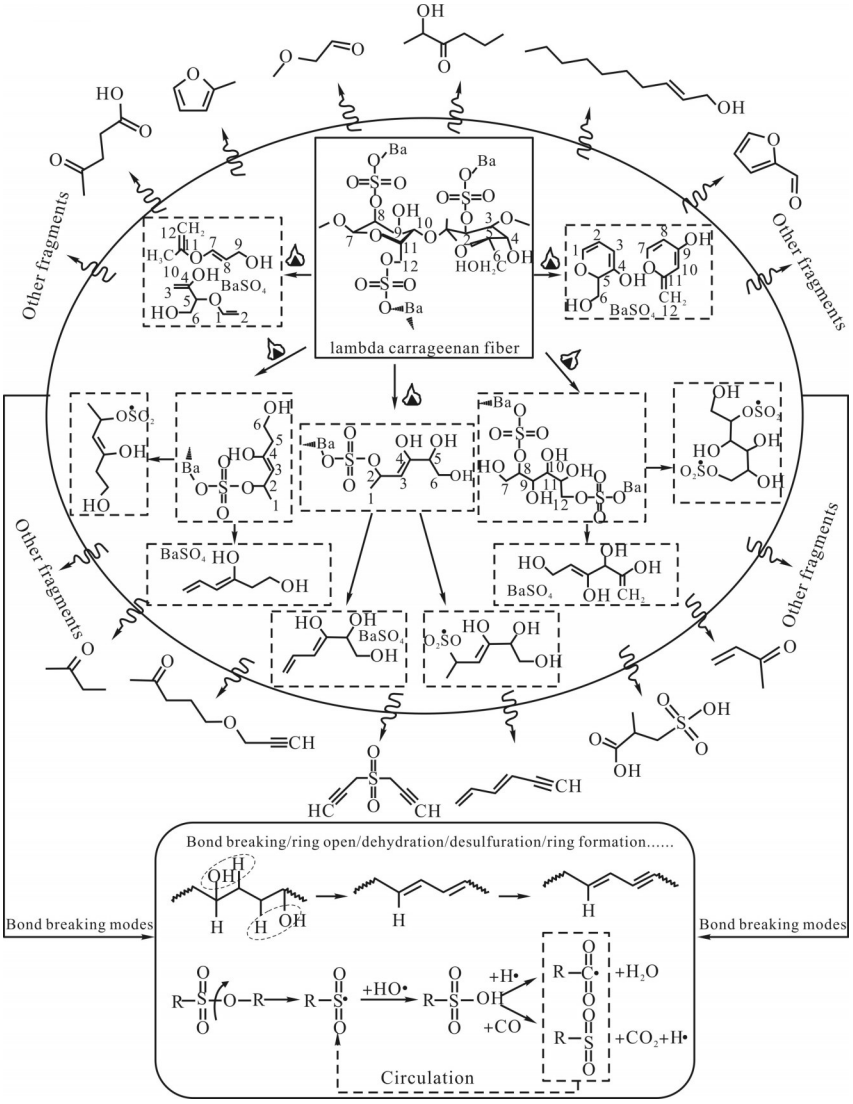


Fig. 6 Thermal degradation mechanism and bond breaking pattern of carrageenan fibers[39]

主要发生在第3阶段的热降解，此过程温度范围250~600 ℃，温度跨度很大。由此可见，纤维表面热解形成的炭层阻碍了纤维内部的降解。其还测试了Ca^{2+}交联的卡拉胶纤维的热稳定性，与Ba^{2+}交联的卡拉胶纤维区别不大。张伟伟等[39]在相关研究中进一步阐述了Ba^{2+}交联的卡拉胶纤维的阻燃机理（Fig.6）：卡拉胶分子中的硫酸酯基与Ba^{2+}发生络合作用，热解过程中二者相互作用可以促进交联成炭并改变纤维裂解过程；高温时，卡拉胶分子产生的活泼磺酰自由基与燃烧产生的氢氧自由基迅速结合，快速终止燃烧反应；同时，卡拉胶纤维在燃烧过程中产生大量残炭，并在纤维表面形成致密的钡盐结构层和中空的层状纤维截面结构。

燕苗[32]发现改用K-Ca交联得到的卡拉胶纤维阻燃效果弱于Ba^{2+}交联的卡拉胶纤维。张全意等[22]进一步研究了K-Ca型卡拉胶纤维的阻燃机理发现，K-Ca型卡拉胶纤维是通过生成大量膨胀炭层达到阻燃效果，这与Ba^{2+}交联的卡拉胶纤维形成致密$BaSO_4$保护层是不同的。傅茂栋等[24]将Ca^{2+}替换成Al^{3+}，纤维的阻燃性能得到大幅度提升。韩笑[28]率先使用$AlCl_3$对纺丝液进行预交联，并且凝固浴和拉伸浴完全采用$AlCl_3$溶液，得到了LOI值高达49%的卡拉胶纤维。一方面Al^{3+}交联的卡拉胶纤维在燃烧过程中可以形成致密的Al_2O_3层，这与Ba^{2+}交联的卡拉胶纤维的阻燃机理相似；另一方面，其受热分解可以吸收大量的热量，并且生成的水蒸气稀释了可燃气体，这也

是$Al(OH)_3$常作为无机阻燃剂的原因。总而言之，卡拉胶纤维的阻燃不仅仅是分子链上的硫酸酯基起作用，与其相连的金属离子会与其起到协同作用。

4 卡拉胶纤维的其他性能

众所周知，物质的微观结构影响物质宏观表现出来的性质。卡拉胶纤维除了具备良好的阻燃性能之外，卡拉胶的特殊结构以及独特的加工方法，也使卡拉胶纤维具备了一些其他特殊的性质。比如，力学性能、吸湿性和抗菌性等。通过研究这些性质，可以拓展卡拉胶纤维的应用领域。

4.1 力学性能

卡拉胶纤维的力学性能受诸多因素的影响。从卡拉胶的提取到纤维的后处理，每一个环节都会影响其力学性能。除去加工层面的因素，卡拉胶本身的性质决定了其力学性能的上限。在笔者之前的工作中，先后尝试了κ-和ι－卡拉胶作为原料，分别用Ba^{2+}，K^+，Ca^{2+}，Cu^{2+}，Al^{3+}，Fe^{3+}，Mg^{2+}，Zn^{2+}等这些离子单独或者组合进行交联，制备出了各种类型的卡拉胶纤维。通过测试比较，ι－卡拉胶作为纺丝原料制备的纤维强度整体优于κ-卡拉胶。由于这些离子与卡拉胶分子链上的硫酸酯基结合能力不同[40]，在凝固浴和拉伸浴中替换原有金属离子的数量也不同，导致不同离子交联得到的纤维强度不同。经过比较，用传统的湿法纺丝方法，得到力学性能最好的是ι-K, Al型卡拉胶纤维，断裂强度为1.25 cN/dtex[41]。受液晶纺丝的启发，董敏等[30]开始向纺丝液中加入微量的金属离子，以诱导卡拉胶分子在溶液中规律的排列形成液晶。在此基础上，韩笑[27]先后用Ba^{2+}，Al^{3+}预交联和凝固，制备出的纤维强度均有很大的提升，断裂强度分别达到了1.61 cN/dtex和1.77 cN/dtex。但是对卡拉胶溶液形成液晶态的条件还有待深入研究，这也将成为卡拉胶纤维强度提升的一个突破口。

4.2 吸湿性

卡拉胶纤维具有良好的吸湿性能，这主要是由于其分子链上的羟基具有很好地亲水性，能够与水分子通过氢键缔合形成水合物。卡拉胶还具有很好的吸水性能，将卡拉胶纤维浸泡在水中立刻取出，即可携带自身质量十余倍的水分。目前，针对卡拉胶纤维的吸湿性能，只是粗略地进行了测试，还没有进行较为全面系统的研究[42]。

4.3 抗菌性

翟洪杰[21]制备了Zn^{2+}交联的卡拉胶纤维，并对其抗菌性能进行测试表明，其对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的生长有抑制效果，其作用主要来自于Zn^{2+}。关于其他类型卡拉胶纤维的抗菌性能还缺乏研究数据。

5 结语与展望

卡拉胶是来自于海洋的可再生资源，用作湿法纺丝原料已过去十余年之久。在过去的研究中，主要针对的是卡拉胶的常温溶解及纺丝液的性质、成纤机理及纺丝参数、力学性能及阻燃机理，制备出了具有较好力学性能和极好阻燃性能的卡拉胶纤维，但是较少涉及到对卡拉胶纤维其他性能和实际应用的研究。随着预交联这种新的纺丝策略被发现，卡拉胶纤维的力学性能得到显著提升，未来有望通过研究纺丝液的液晶性质和形成条件，使其力学性能得到进一步提升。卡拉胶纤维是非常绿色环保的材料，在日常织物和医用织物领域都展现出了广阔的前景，但是其使用安全性和耐久性还有待进一步确认。卡拉胶除了用在传统领域及纺丝外，未来有望利用其优秀的阻燃属性，探索其与其他物质的结合能力及协同阻燃机理，开发出一种应用广泛的新型绿色环保阻燃剂。

参考文献：

[1] Ravichandran D, Prem P R, Kaliyavaradhan S K, *et al*. Influence of fibers on fresh and hardened properties of ultra high performance concrete (UHPC)- a review[J]. Journal of Building Engineering, 2022, 57: 104922.

[2] Girijappa Y G T, Rangappa S M, Parameswaranpillai J, *et al*. Natural fibers as sustainable and renewable resource for development of eco-friendly composites: a comprehensive review [J]. Frontiers in Materials, 2019, 6: 00226.

[3] Floris I, Adam J M, Calderon P A, *et al*. Fiber optic shape sensors: a comprehensive review[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2021, 139: 106508.

[4] Guo X, Liu L, Feng H, *et al*. Flame retardancy of nylon 6 fibers: a review[J]. Polymers, 2023, 15: 2161.

[5] Egan J, Salmon S. Strategies and progress in synthetic textile

fiber biodegradability[J]. SN Applied Sciences, 2021, 4: 22.

[6] Xiang A, Antonio V L, Davide M, *et al*. Flame retardancy and fire mechanical properties for natural fiber/polymer composite: a review[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, 268: 111069.

[7] García P S, Leandro A, Cotas C, *et al*. The evolution road of seaweed aquaculture: cultivation technologies and the industry 4.0 [J]. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2020, 17: 6528.

[8] Xu Y, Qu L, Liu Y, *et al*. An overview of alginates as flame-retardant materials: pyrolysis behaviors, flame retardancy, and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2021, 260: 117827.

[9] Ju J, Yang J, Zhang W, *et al*. Seaweed polysaccharide fibers: solution properties, processing and applications[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2023, 140: 1-18.

[10] Bemiller J N. Carrageenans[M]//Bemiller J N. Carbohydrate chemistry for food scientists. Saint Paul: AACC International Press, 2019: 279-291.

[11] Kong L, Ziegler G R. Fabrication of κ-carrageenan fibers by wet spinning: spinning parameters[J]. Materials, 2011, 4: 1817.

[12] 尹利众, 薛志欣, 夏延致, 等. 新型海藻纤维——卡拉胶纤维的制备与表征[J]. 合成纤维, 2010, 39(3): 27-30.
Yin L Z, Xue Z X, Xia Y Z, *et al*. Preparation and properties of a new seaweed fiber——carrageenan fiber[J]. Synthetic Fiber, 2010, 39(3): 27-30.

[13] Alexander F, Enrico H, Volker S. To gel or not to gel-tuning the sulfation pattern of carrageenans to expand their field of application[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, 333: 121930.

[14] Knutsen S H, Myslabodski D E, Larsen B, *et al*. A modified system of nomenclature for red algal galactans[J]. Botanica Marina, 1994, 37: 163-170.

[15] Campo V L, Kawano D F, Silva D B D, *et al*. Carrageenans: biological properties, chemical modifications and structural analysis-a review[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 77: 167-180.

[16] Geonzon L C, Descallar F B A, Du L, *et al*. Gelation mechanism and network structure in gels of carrageenans and their mixtures viewed at different length scales- a review[J]. Food Hydrocolloids, 2020, 108: 106039.

[17] 王霞. 湿法纺丝工艺制备卡拉胶纤维的研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2011.
Wang X. Preparation of carrageenan fibers by wet spinning process[D]. Qingdao: Qingdao University, 2011.

[18] Dong M, Xue Z, Wang L, *et al*. NaOH induced the complete dissolution of ι-carrageenan and the corresponding mechanism [J]. Polymer, 2018, 151: 334-339.

[19] Teng C, Li H, Liu J, *et al*. Effect of high molecular weight PPTA on liquid crystalline phase and spinning process of aramid fibers [J]. 2020, 12: 1206.

[20] Liu S J, Huang S, Li L. Thermoreversible gelation and viscoelasticity of κ- carrageenan hydrogels[J]. Journal of Rheology, 2016, 60: 203-214.

[21] 翟洪杰. 卡拉胶纤维及其复合材料的阻燃性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2023.
Zhai H J. Flame retardant properties of carrageenan fibers and their composites[D]. Qingdao: Qingdao University, 2023.

[22] Zhang Q, Zhang W W, Geng C Z, *et al*. Study on the preparation and flame retardant properties of an eco- friendly potassium-calcium carrageenan fiber[J]. Carbohydrate Polymers, 2019, 206: 420-427.

[23] Fu M D, Wu Y Z, Xue Z X, *et al*. Study on the flame retardant property and the pyrolysis process of a novel potassium- ferric carrageenan fiber[J]. Materials Letters, 2020, 281: 128652.

[24] Fu M D, Wu Y Z, Zhang Q, *et al*. Study on the mechanical and flame retardant properties of a novel carrageenan fiber- CAF- K, Al[J]. European Polymer Journal, 2021, 150: 110408.

[25] Zhai H J, Qiao C X, Geng C Z, *et al*. Study on the flame retardancy of carrageenan fiber papers[J]. Journal of Polymer Engineering, 2023, 43: 310-317.

[26] Ye T, Zou Y, Xu W, *et al*. Poorly-crystallized poly(vinyl alcohol)/ carrageenan matrix: highly ionic conductive and flame-retardant gel polymer electrolytes for safe and flexible solid- state supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2020, 475: 228688.

[27] Dong M, Zhang K, Wang L, *et al*. High- strength carrageenan fibers with compactly packed chain structure induced by combination of Ba^{2+} and ethanol[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 236: 116057.

[28] 韩笑. 金属离子预交联法制备卡拉胶纤维及其性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2022.
Han X. Preparation of carrageenan fibers by metal ion pre-crosslinking and study of their properties[D]. Qingdao: Qingdao University, 2022.

[29] Jia L T, Han X, Qiao C X, *et al*. Carrageenan fiber prepared by a new process route of Ba^{2+} ion pre- crosslinking in the spinning solution[J]. Journal of Renewable Materials, 2024, 12: 427-441.

[30] Jia L T, Han X, Zhai H J, *et al*. Development of a high-strength carrageenan fiber with a small amount of aluminum ions pre-crosslinked in spinning solution[J]. Journal of Polymer Engineering, 2023, 43: 884-892.

[31] 尹利众. 卡拉胶纤维的制备与性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2010.
Yin L Z. Preparation and properties of carrageenan fibers[D]. Qingdao: Qingdao University, 2010.

[32] 燕苗. K-Ca卡拉胶纤维的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2018.
Yan M. Preparation and properties of K-Ca carrageenan fiber[D].

Qingdao: Qingdao University, 2018.

[33] 董敏, 薛志欣, 夏延致. 鹿角菜提取液直接制备卡拉胶纤维的可行性分析[J]. 高分子材料科学与工程, 2019, 35(1): 153-160.
Dong M, Xue Z X, Xia Y Z. Feasibility of preparation of carrageenan fibers with extraction of chondrus[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2019, 35(1): 153-160.

[34] Zhang J, Qiao C X, Geng C Z, *et al*. Preparation of carrageenan fibers promoted by hydrogen bonding in a NaCl coagulation bath [J]. Carbohydrate Polymers, 2025, 347: 122792.

[35] 钱立军. 现代阻燃材料与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2021.

[36] Xu Y J, Zhang K T, Wang J R, *et al*. Biopolymer-based flame retardants and flame-retardant materials[J]. Advanced Materials, 2025, 37: 2414880.

[37] Zhai H J, Qiao C X, Geng C Z, *et al*. Study on the flame retardancy of carrageenan fiber papers[J]. Journal of Polymer Engineering, 2023, 43: 310-317.

[38] 陈晨. 卡拉胶的阻燃性能研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2013.
Chen C. Study on the flame retardant properties of carrageenan [D]. Qingdao: Qingdao University, 2013.

[39] 张伟伟, 薛志欣, 刘晶晶, 等. 卡拉胶纤维的阻燃性能[J]. 高等学校化学学报, 2017, 38(2): 303-311.
Zhang W W, Xue Z X, Liu J J, *et al*. Flame-retardant property of carrageenan fiber[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2017, 38(02): 303-311.

[40] 陈康, 罗子木, 孙桂林, 等. 不同盐离子对ι型卡拉胶热塑成膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(5): 31-38.
Chen K, Luo Z M, Sun G L, *et al*. Preparation and properties of salt ions modified thermoplastic ι-carrageenan films[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2024, 40(5): 31-38.

[41] 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. Carrageenan fiber fiber formation process and flame retardant mechanism research[D]. Qingdao: Qingdao University, 2019.

[42] 傅茂栋. 三价金属离子对卡拉胶纤维的阻燃性影响[D]. 青岛: 青岛大学, 2021.
Fu M D. Effect of trivalent metal ions on the flame retardancy of carrageenan fibers[D]. Qingdao: Qingdao University, 2021.

Advances in Wet Forming and Flame Retardant Mechanism of Carrageenan Fibers

Jie Zhang[1,3], Xuexia Liu[1,3], Yue Zeng[1,3], Qiaoli Chang[1,3], Cunzhen Geng[2,3], Zhixin Xue[1,3]

(*1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China;*
2. State Key Laboratory of Bio-Fibers and Eco-Textiles, Qingdao University, Qingdao 266071, China;
3. Research Institute of Marine Fiber Novel Materials, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

ABSTRACT: Fibers play an important role in human society. Carrageenan fibers have attracted attention due to their excellent flame retardant properties. This article started with the microstructure of carrageenan and systematically outlined the entire wet spinning process of carrageenan from dissolution to formation, with a focus on the important significance of liquid crystal spinning technology in improving the strength of carrageenan fibers. Next, the flame retardant mechanism of carrageenan and its fibers was discussed in detail. In addition, other properties of carrageenan fibers were introduced, including mechanical properties, moisture absorption, and antibacterial properties. Finally, the application prospects of carrageenan in non-traditional fields were discussed, providing reference for the development of bio based fiber materials and the expansion of carrageenan application fields.

Keywords: carrageenan; fiber; wet spinning; liquid crystal spinning; flame retardant; mechanism