

微波交联 CTS/PEG 共混膜的制备及性能研究

胡思前 龚耀庭 张远方

(江汉大学化学与环境工程学院,武汉 430056)

摘要 以壳聚糖(CTS)和聚乙二醇(PEG)为原料,以甲醛为交联剂,在微波辐射条件下通过交联反应制备了一系列 CTS/PEG 共混膜。研究表明,在反应时间为 1.0 min,交联剂用量为 0.6%,微波辐射功率为 600 W,PEG 用量为 20% 条件下制得的共混膜的综合性能较佳,其拉伸弹性模量为 1389.6 MPa,吸水值为 3.53 g/(g·cm²·h),透光率为 78%。

关键词 壳聚糖 聚乙二醇 膜 微波辐射 共混 交联

壳聚糖(CTS)是甲壳素经脱乙酰化处理的产物,化学名称为 β -(1,4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖,属天然含氨基的均态直链多糖^[1-5]。CTS 可用于分离膜、可食用膜、生物降解膜、医用膜、食品保鲜膜等方面^[6]。由 CTS 制备的薄膜在实际应用中的主要问题是膜的力学性能欠佳,脆性大,抗水性较差^[7]。通过交联剂如戊二醛、甲醛、环氧氯丙烷等在 CTS 分子间和分子内的交联作用,可以改善膜材料的力学性能。笔者在微波辐射条件下,采用 CTS、聚乙二醇(PEG)为基本原料,通过共混、甲醛交联的方法制备出具有独特结构和较好韧性并可以生物降解的新型多功能共混膜,讨论了微波功率、反应时间、交联剂用量和 PEG 用量对共混膜吸水性能、透光性能、力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

CTS:脱乙酰度 85%,粘度 500 mPa·s,分子量

1×10⁶,湖北裕峰生物工程公司;

PEG:分子量 20000,成都科龙化工试剂厂;

乙酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

甲醛:分析纯,上海振兴化工一厂。

1.2 仪器、设备

微波炉:WP700(MS-2030T)型,乐金电子(天津)电器有限公司;

红外光谱仪:日本岛津制作所;

电子天平:JY3002 型,上海精科天平厂;

分光光度计:16C14 型,上海精密科学仪器有限公司;

万能电子拉力试验机: CMT6503 型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

将 CTS 溶于乙酸溶液(乙酸的质量分数为

2%),制得质量分数为 3% 的 CTS 溶液。然后按不同的质量比将 3% 的 CTS 溶液和 10% 的 PEG 溶液共混,在共混液中加入甲醛,在一定微波功率下反应一定时间。按 4 因素 5 水平设计正交试验,在聚四氟乙烯板上铺膜得到甲醛交联的 CTS/PEG 共混膜,然后制备标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 4456-1984 测试,拉伸速率为 10 mm/s,测试温度为 298 K。

用分光光度计测定 360 nm 处薄膜的透光率。

将干燥至恒重的面积为 1.0 cm×1.0 cm 的膜试样在蒸馏水中浸泡 24 h 后取出,用滤纸小心吸去膜表面的水,称重,计算其吸水值:

$$Q = (W_2 - W_1) / (W_1 \cdot S \cdot H)$$

式中:Q——吸水值, g/(g·cm²·h);

W₁、W₂——膜吸水前、后的质量, g;

S——膜面积, cm²;

H——浸泡时间, h。

2 结果与讨论

2.1 交联共混膜的力学性能分析

2.1.1 反应时间对拉伸弹性模量的影响

图 1 示出反应时间对拉伸弹性模量的影响。由图 1 可知,在反应时间为 0.5 min 时得到的膜材料的拉伸弹性模量趋于最大,材料不易发生变形,强度较大。在反应时间为 1.0 min 时次之,反应时间再增加,膜材料的拉伸弹性模量减小。反应 1.5 min 时得到的膜材料的拉伸弹性模量趋于最小,柔性较好。

2.1.2 交联剂用量对拉伸弹性模量的影响

图 2 示出交联剂用量对拉伸弹性模量的影响。

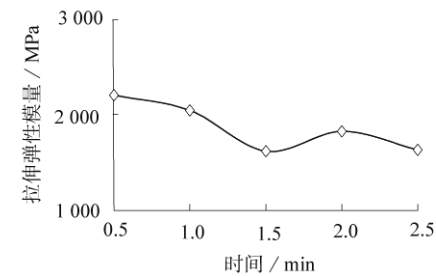


图 1 反应时间对拉伸弹性模量的影响

由图 2 可知, 随着交联剂用量的增加, 材料的拉伸弹性模量呈先降低后提高趋势, 但总体变化趋势不明显。

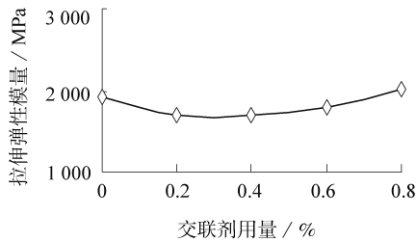


图 2 交联剂用量对拉伸弹性模量的影响

2.1.3 微波功率对拉伸弹性模量的影响

图 3 示出微波功率对拉伸弹性模量的影响。由图 3 可知, 随着微波功率的增加, 材料的拉伸弹性模量呈先降低后提高趋势。在所研究的范围内, 微波功率为 300 W 时, 材料的拉伸弹性模量最大。当功率为 500 W 时, 模量达到最低。

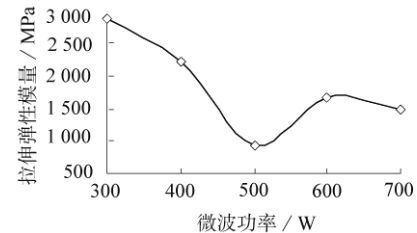


图 3 微波功率对拉伸弹性模量的影响

2.1.4 PEG 用量对拉伸弹性模量的影响

图 4 示出 PEG 用量对共混膜拉伸弹性模量的影响。由图 4 可以看出, 随着 PEG 用量的增加, 材料的拉伸弹性模量呈先提高后降低趋势。在 PEG 的质量分数为 20% 时, 材料的拉伸弹性模量达到最大。在 PEG 的质量分数为 80% 时, 材料的拉伸弹性模量达到最低。共混膜拉伸弹性模量的这种变化是因为 PEG 改变了 CTS 的晶体结构, 从而改变了 CTS 的柔顺性。

2.2 交联共混膜的吸水性能分析

2.2.1 反应时间对吸水值的影响

图 5 示出反应时间对吸水值的影响。由图 5 可

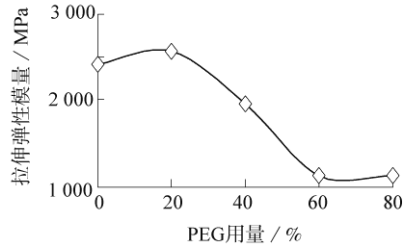


图 4 PEG 用量对拉伸弹性模量的影响

以看出, 材料的吸水值随着反应时间的增加先减小再增加, 然后又减小。当反应时间为 2.0 min 时, 膜的吸水值降至最低, 随后又增加。

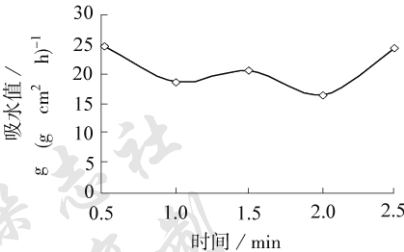


图 5 反应时间对吸水值的影响

2.2.2 交联剂用量对吸水值的影响

图 6 示出交联剂用量对吸水值的影响。由图 6 可以看出, 当交联剂用量增加时, 由于材料的交联密度增大, 水分无法渗透进入材料内部, 因此吸水值整体呈下降趋势。在甲醛用量为 0.8% 时, 膜的吸水值最低。

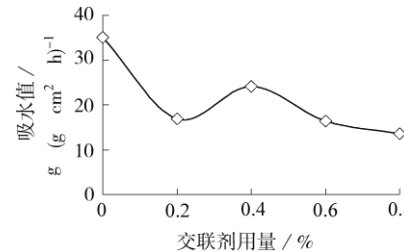


图 6 交联剂用量对吸水值的影响

2.2.3 微波功率对吸水值的影响

图 7 示出微波功率对吸水值的影响。由图 7 可以看出, 随着微波功率的增加, 吸水值的波动较大。微波功率为 500 W 时, 吸水值达最大值; 当微波功率为 600 W 时, 吸水值最低。

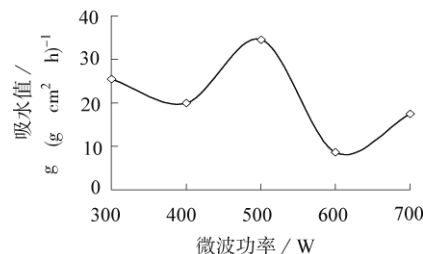


图 7 微波功率对吸水值的影响

2.2.4 PEG 用量对吸水值的影响

图 8 示出 PEG 用量对吸水值的影响。由图 8 可以看出,PEG 的加入使膜的吸水值明显减小,并且随着 PEG 用量的增加,膜的吸水值逐渐减小。

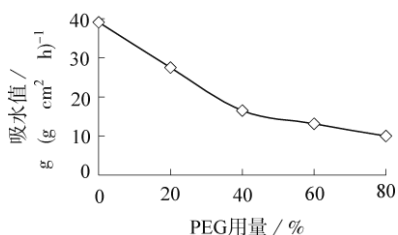


图 8 PEG 用量对吸水值的影响

2.3 交联共混膜的透光性能分析

2.3.1 反应时间对透光率的影响

图 9 示出反应时间对膜的透光率的影响。由图 9 可知,当反应时间为 1.5 min 时,膜的透光率最大,当反应时间为 2.0 min 时,透光率最小。

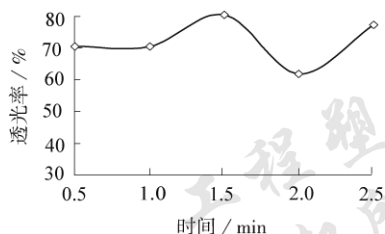


图 9 反应时间对透光率的影响

2.3.2 交联剂用量对透光率的影响

图 10 示出交联剂用量对膜的透光率的影响。由图 10 可以看出,随着交联剂用量的增加,膜的透光率先提高后降低。当交联剂用量过多时,膜干燥时产生的气泡较多,降低了膜的透光率。当交联剂用量为 0.4% ~ 0.6% 时,膜的透光率较大。因此,综合考虑交联剂用量对拉伸弹性模量和吸水率的影响,选择交联剂用量为 0.6% 时较为适宜。

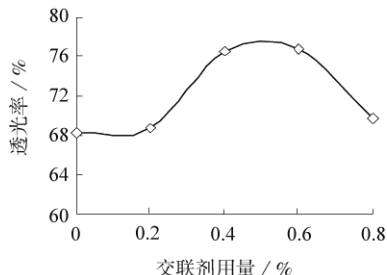


图 10 交联剂用量对透光率的影响

2.3.3 微波功率对透光率的影响

图 11 示出微波功率对透光率的影响。由图 11 可知,随着微波辐射功率的提高,透光率有明显的上升趋势,并且在功率为 500 W 时,透光率达到最大。

综合考虑微波功率对拉伸弹性模量和吸水率的影响,选择功率为 600 W 时较为适宜。

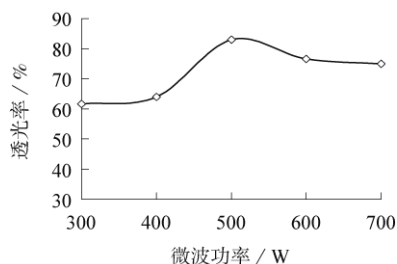


图 11 微波功率对透光率的影响

2.3.4 PEG 用量对透光率的影响

图 12 示出 PEG 用量对共混膜透光率的影响。由图 12 可知,随着 PEG 用量的增加,透光率先增加后降低。当 PEG 用量为 20% 时,透光率最大。

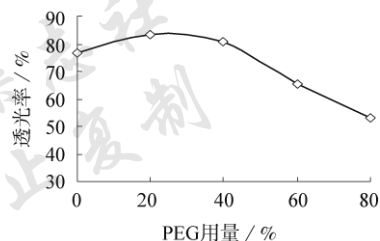


图 12 PEG 用量对透光率的影响

3 结论

通过正交实验研究了交联时间、交联剂用量、微波功率、PEG 用量等对甲醛交联的 CTS/PEG 共混膜的力学性能、吸水性能和透光性能的影响。结果表明,当反应时间 1.0 min,交联剂用量为 0.6%,微波辐射功率为 600 W,PEG 用量为 20% 时所得到的膜的综合性能较佳,其拉伸弹性模量为 1389.6 MPa,吸水值为 3.53 g/(g · cm² · h),透光率为 78%。

参考文献

- 1 陆建立,蒋文华,韩世钧.粘度法预测 PEG/CTS 体系的相容性.物理化学学报,1997(4):13
- 2 杨媛,李立华,容建华,等.新型生物降解交联剂的制备及其在 CTS 交联膜中的应用.材料科学与工程学报,2004(8):22
- 3 曾敏峰,孙旭东,姚献东,等. CTS 基多孔膜的制备方法进展.高分子材料与工程,2005(2):21
- 4 曾佐英,张启修,赖声礼.微波辐射下模板法乙二醇缩水甘油醚交联 CTS 树脂的制备及吸附性能的研究.湿法冶金,2001(12):20
- 5 周悦,龙来寿.微波辐射下交联 CTS 树脂的制备及其吸附性能.韶关学院学报,2005(6):26
- 6 郭元强,陈玉放,梁学海,等. CTS/PEG 共混物的相变行为.纤维素科学与技术,1999(4):7
- 7 刘文辉,刘小亚,杨成,等.光交联 CTS/聚乙烯醇共混膜的制备与性能.无锡轻工业大学学报,2002(4):384

PROPERTIES AND PREPARATION OF MICROWAVE CROSS-LINKED CTS/PEG BLEND FILMS

Hu Siqian, Gong Yaoting, Zhang Yuanfang

(School of Chemistry and Environmental Engineering, Jiangnan University, Wuhan 430056, China)

ABSTRACT Chitosan/polyethylene glycol (CTS/PEG) blend films were prepared by microwave cross-linked reaction with CTS and PEG as materials, with formaldehyde as cross-linker. The results showed that the blend films had excellent combined properties such as high tensile modulus of elasticity (1389.6 MPa), low percentage of water sorption $3.53 [g/(g \cdot cm^2 \cdot h)]$ and high transmittance (78%) under the conditions as follows: the time of cross-linking was 1.0 min, amount of cross-linker was 0.6%, the power of microwave was 600 W, CTS/PEG (weigh) was 80/20.

KEYWORDS chitosan, polyethylene glycol, film, microwave irradiation, blend, cross-linking

拜耳扩建上海聚合物科研开发中心

9月6日,拜耳材料科技举行了在上海扩建聚合物科研开发中心(PRDC)揭幕仪式。

通过此次扩建,PRDC已成为拜耳材料科技在亚太地区的首家用于主持技术研发的中心机构,并成为在该地区运营的四大业务单元的研究基地:聚氨酯单元;聚碳酸酯单元;涂料、粘合剂与密封剂单元;热塑性聚氨酯单元。每个业务单元均有能力提供技术服务、全新应用方案的开发及针对员工和客户的培训。此次扩建将包括2栋大楼和1个仓库,占地总面积将增加大约5000 m²,比中心以前的占地面积增加1倍多。目前,PRDC拥有将近100名员工,员工人数还将继续增加。

拜耳集团董事会主席沃纳·温宁表示:“此次针对关键市场的研发中心扩建仪式充分显示了我们与客户关系的重视程度,聚合物科研开发中心的扩建可使我们与客户进行更加紧密的合作,更好地满足其在中国的利益需求及特殊需求”。

拜耳材料科技董事会主席诺仁博博士称,如今PRDC拥有全球拜耳材料科技装备最先进的实验室。他表示:“拜耳材料科技已树立了很清晰的目标,就是通过积极影响新材料的开发,并在创新方案中加以应用,始终牢记中国及亚太市场的需求从而使PRDC在业内建立服务新标准。”

PRDC体现着拜耳持续投资最新最先进设施的承诺,拥有用于生产、应用及涂料配方测试设备,以及气候实验室,能够模拟从戈壁沙漠到南亚热带雨林等一系列天气状况。

在PRDC,拜耳材料科技还提供广泛的服务,通过模拟仿真及CAE等程序开发优化直接使用的部件的设计,从头戴的小型照明灯到手机外壳,无所不包。PRDC已配备了高科技的“II号流水线”加工技术,以生产DVD刻录机(DVD-R)和清洁室设备,使用模克隆帮助客户优化DVD-R生产过程中的工艺设计。II号流水线体系专为经济型大批量生产高性能的DVD+R和DVD-R制式而设计,包括广泛测试及控制设备。

在PRDC,经验丰富的技术服务工程师和实验室助理与拜耳材料科技在日本、美国和德国的技术中心进行通力合作,为各行各业开发量身定制的解决方案。PRDC已经开始和众多国际闻名的汽车制造商及零部件供应商进行紧密合

作,开发各种特殊的应用需求,从座椅到车身面板,从方向盘到涂料原料—应俱全。

“我们有能力将技术从其它研发中心转移至上海的PRDC,再从上海的PRDC推向市场。这是支持客户,创造对优质材料需求的有效方法”,PRDC的负责人Ralf Busch在揭幕仪式上表示。

PRDC在2001年成立,是外国企业在中国建立的首家专门提供技术服务及开发服务的研发中心之一。(工塑) 2006 中国塑料产业发展(国际)论坛将在余姚举办

2006年是中国国民经济和社会发展第十一个五年规划的开局之年,国家将致力于资源节约、环境友好型和谐社会的建设,塑料是关系资源节约和环境保护的重要行业。为了促进中国塑料产业持续快速健康发展,中国石油和化学工业协会、中国轻工业联合会和宁波市人民政府决定于2006年11月6~8日在余姚共同举办2006中国塑料产业发展(国际)论坛”。此次论坛由中国石油和化学工业协会和余姚市人民政府共同承办。

本届论坛的主题是节约能源和资源,实现塑料产业可持续发展。组委会将邀请政府官员、经济权威、行业专家就“十一五”期间中国塑料产业发展战略及相关政策发表意见与看法,同时邀请国际组织和跨国公司介绍国外循环经济、可持续发展的措施与经验,并将就塑料在节能建材、汽车等领域的应用及塑料加工、新的节能工艺与设计理念、废旧塑料的回收利用与无害化处理和可再生资源的补充替代等问题进行交流和探讨。届时第八届中国塑料博览会也将在余姚举办。(工塑)

德新型 PP 下水道输送管刚性超强

最近,德国Poloplast公司推出一种新型聚丙烯(PP)下水道输送管。这种管材刚性极强,在地下铺设一年后的变形率仅为2.3%,明显低于普通PP管。据实际测试结果,普通的PP下水管在地下铺设一年后变形率高达8%。而这种新型管材采用三层化技术,管内层和外层材料为一般PP,而中间层PP是由PP和硅酸镁组成的配混料,配混料发生交联后可提高材料的弹性模量,具有较高的刚性,可长时间耐地下高负荷。另外这种三层PP下水管连接处采用橡胶密封卡环,即使受外力和负荷作用导致变形30%,连接接口处也不会断开分离。(中国塑料商务网)