

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.03.017

不同酶对 PBS 基共聚酯 / 淀粉复合材料降解性能的影响 *

苗妮娜¹, 张敏¹, 张璐¹, 王蕾¹, 邱建辉²

(1. 陕西科技大学教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021; 2. 日本秋田县立大学, 日本秋田 015-0055)

摘要: 采用 $L_9(3^3)$ 正交试验对 α -淀粉酶降解聚丁二酸丁二酯 (PBS) 基共聚酯 / 热塑性淀粉 (TPS) 复合材料的条件进行了优化, 得出 α -淀粉酶的最优降解条件为: 温度 65°C , 磷酸盐缓冲液 $\text{pH}=6.8$, α -淀粉酶浓度 3.5 g/L 。利用 α -淀粉酶和南极假丝酵母脂肪酶 N435 对 PBS/TPS、聚(丁二酸丁二醇-co-丁二酸二甘醇)酯 (PBS-co-DEG)/TPS、聚(丁二酸丁二醇-co-丁二酸乙二醇-co-丁二酸聚乙二醇 200)酯 (PBES-co-PEG200)/TPS、聚(丁二酸丁二醇-co-丁二酸乙二醇-co-丁二酸聚乙二醇 400)酯 (PBES-co-PEG400)/TPS 复合材料分别进行降解实验, 研究了两种酶对这 4 种复合材料降解性能的影响。结果表明, α -淀粉酶和 N435 脂肪酶对复合材料均有较好的降解能力, 当降解时间较短 (6 h) 时, α -淀粉酶对复合材料的降解效果优于脂肪酶 N435, 但当降解时间超过 60 h 后, 后者的降解效果略优于前者; (PBES-co-PEG200)/TPS 和 (PBES-co-PEG400)/TPS 复合材料的降解性能总体上优于 (PBS-co-DEG)/TPS 及 PBS/TPS 复合材料; 随 PEG200 和 PEG400 在共聚酯中的含量增加, 即醚链含量的增加, 相应复合材料的质量损失率呈升高趋势, 但当醚链含量较高时, 复合材料的质量损失率反而有所下降。

关键词: 聚丁二酸丁二酯; 淀粉; 正交试验; α -淀粉酶; 南极假丝酵母脂肪酶 N435; 降解

中图分类号: TQ31 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)03-0084-06

Effects of Different Enzymes on Degradation of PBS-based Copolymer / Starch Composite

Miao Nina¹, Zhang Min¹, Zhang Lu¹, Wang Lei¹, Qiu Jianhui²

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2. Akita Prefecture University, Akita 015-0055, Japan)

Abstract: $L_9(3^3)$ orthogonal test was adopted to optimize the degradation conditions of α -amylase for PBS-based copolymer / thermoplastic starch (TPS) composites, then the optimal conditions were obtained, the temperature is 65°C , pH of phosphate buffer is 6.8 and concentration of α -amylase is 3.5 g/L . α -amylase and Lipase Novozym435 were used to degrade the composites of PBS/TPS, (PBS-co-DEG)/TPS, (PBES-co-PEG200)/TPS and (PBES-co-PEG400)/TPS, the effects of the two enzymes on degradation properties of these composites were studied. The results show that both α -amylase and Lipase Novozym435 have better degradation capability on these composites, when the degradation time is shorter (6 h), the degrading effect of α -amylase is better than that of Lipase Novozym435, but when the degradation time is over 60 h, the degrading effect of the latter is slightly better than that of the former. The degradation properties of (PBES-co-PEG200)/TPS and (PBES-co-PEG400)/TPS composites are better than those of (PBS-co-DEG)/TPS and PBS/TPS composites in total. With the increase of PEG200 or PEG400 content in PBS-based copolymer, i.e., with the increase of ether chain content, the mass loss rates of the composites show increasing tendency, but when the ether chain content is too high, the mass loss rates of the composites decrease instead.

Keywords: PBS; starch; orthogonal test; α -amylase; Lipase Novozym435; degradation

自 21 世纪以来,随着塑料工业的快速发展,各种各样的塑料制品已普及到人民生活中,方便了人们的生活,但同时其废弃物在土壤中不易降解,给环境造成了不容忽视的负面影响^[1-5]。为缓解这一问题,可降解材料及其降解性能的研究应运而生^[6-8]。聚丁二酸丁二酯 (PBS) 由于其良好的加工性及可降解性成为替代通用塑料的首选,但 PBS 较高的结晶度导致其降解速度慢、韧性差;通过不同醚链长度

的二甘醇 (DEG) 和聚乙二醇 (PEG) 对其进行共聚亲水改性,可改善韧性、提高降解速率。生物质淀粉来源广泛、经济实惠,作为填充物与改性 PBS 共

* 陕西省自然科学基金研究计划项目 (2015JM2069), 陕西科技大学科研启动基金项目 (BJ09-08)

联系人: 张敏, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为可生物降解高分子材料的合成与降解机理

收稿日期: 2016-01-05

混可降低成本、提高材料降解性能。非固定化南极假丝酵母脂肪酶 N435 是一种高效生物催化剂,具有较高的催化活性和立体选择性^[9-10]; α -淀粉酶是一种内切型淀粉酶,作用于淀粉内部可任意断开 α -1,4 苷键,使淀粉分子迅速分解为小分子^[11-12]。

笔者通过正交试验探讨了 α -淀粉酶最佳降解条件,并采用脂肪酶 N435 和 α -淀粉酶对自制的 PBS 及其共聚酯与热塑性淀粉 (TPS) 组成的复合材料进行了降解研究,通过研究不同酶对一系列 PBS 基共聚酯/TPS 复合材料降解性能的影响,以期得到降解速率可控、降解性能优良的 PBS 基共聚酯/淀粉复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

丁二酸、DEG、聚乙烯醇:国药集团化学试剂有限公司;

丁二醇:天津市福晨化学试剂厂;

PEG200, PEG400:天津市科密欧化学试剂有限公司;

乙二醇:天津市红岩化学试剂厂;

醋酸酯淀粉 (ACS):济南圣和化工有限公司;

丙三醇:天津市化学试剂二厂;

硅烷偶联剂:KH-560,河南恒协化工制品销售有限公司;

α -淀粉酶:诺维信(中国)生物科技有限公司;

南极假丝酵母脂肪酶 N435:北京高端森科技有限公司;

磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、磷酸氢二钾 (K_2HPO_4):天津市天力有限公司。

1.2 主要仪器与设备

酸度计:PHS-3C 型,上海仪电科学仪器股份有限公司;

恒温水浴振荡器:SHZ-C 型,上海浦东物理光学仪器厂;

恒温摇床:cos-1102 型,上海比朗仪器有限公司。

1.3 PBS 及其共聚酯的合成

按照文献[13]的合成工艺制备纯 PBS、聚(丁二酸丁二醇-co-丁二酸乙二醇)酯(PBS-co-DEG)、聚(丁二酸丁二醇-co-丁二酸乙二醇-co-丁二酸聚乙二醇 200)酯(PBES-co-PEG200)、聚(丁二酸丁二醇-co-丁二酸乙二醇-co-丁二酸聚乙二醇 400)酯(PBES-co-PEG400)。上述 PBS 及共聚酯中,丁二酸

与二醇体系的物质的量之比均为 1:1.1。

PBS-co-DEG 中的二醇体系为丁二醇与 DEG, DEG 含量为丁二醇物质的量的 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 对应的共聚酯记为 PBS-co- n DEG (n =DEG 含量 $\times 100$); PBES-co-PEG 类共聚物中的二醇体系为丁二醇、乙二醇与 PEG (PEG200 或 PEG400), 丁二醇与乙二醇物质的量之比为 1:1, PEG200 或 PEG400 含量为丁二醇与乙二醇总的物质的量的 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 对应的共聚酯记为 PBES-co- n PEG200 或 PBES-co- n PEG400 (n =PEG200 含量或 PEG400 含量 $\times 100$)。

1.4 PBS 及其共聚酯/TPS 复合材料的制备

将 ACS 经高温糊化后得到 TPS, 取一定量的 PBS 及一系列共聚酯倒入三口烧瓶中, 加少量氯仿溶解后, 再加入乳化剂水分散液于常温下乳化 4 h, 升温至 50℃ 打开瓶塞让氯仿挥发完全, 加入一定量的 TPS 溶液 (TPS 与共聚酯的质量比均为 2:1) 及少量的成膜剂聚乙烯醇溶液、交联剂 KH-560 和增塑剂丙三醇等助剂, 混合搅拌 3 h 得乳状分散体, 待乳状分散体降至室温后取适量置于聚四氟乙烯板上, 干燥后得到一系列 PBS/TPS, (PBS-co-DEG)/TPS, (PBES-co-PEG200)/TPS 和 (PBES-co-PEG400)/TPS 复合材料膜, 采用相同工艺制得纯 TPS 膜, 膜平均厚度为 0.1 cm。

1.5 降解过程及降解性能评价

将制得的复合材料及纯 TPS 膜分别各裁剪为 6 个 10 mm $\times$ 30 mm 的试样, 40℃ 下真空干燥 24 h 后放入盛有 20 mL 0.1 mol/L KH_2PO_4 - K_2HPO_4 缓冲液和 α -淀粉酶 (或脂肪酶 N435) 的 50 mL 离心管中密封, 在恒温水浴振荡器 (或恒温摇床) 中进行降解, 将不添加 α -淀粉酶 (或脂肪酶 N435) 的试样作为空白对照, 每组实验设有 3 个平行样。经不同时间段取样干燥至恒重后测重, 利用式 (1) 计算质量损失率。

$$C_0 = (W_1 - W_2) / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_0 ——质量损失率, %;

W_1 ——降解前试样质量, g;

W_2 ——降解后试样质量, g。

2 结果与讨论

2.1 淀粉、PBS 及其共聚酯的结构分析

采用 Materials Studio7.0(MS) 软件构建 ACS, PBS, PBS-co-DEG, PBES-co-PEG200 和 PBES-co-PEG400 分子链优化后的空间结构模型, 如图 1 所

示。由图1可看出,ACS和PBS分子链空间结构比较规整,呈紧密的双螺旋结构,导致其结晶度比较高;随着共聚组分醚链的增加,共聚酯紧密的分子链逐渐松散,双螺旋结构基本消失,分子链在空间中无规分散排列,经共聚亲水改性后各共聚酯的结晶度大幅度减小。ACS经高温糊化变性后即为完全无定型状态的TPS,其与各共聚酯复合制得的复合材料基本呈无定形状态。

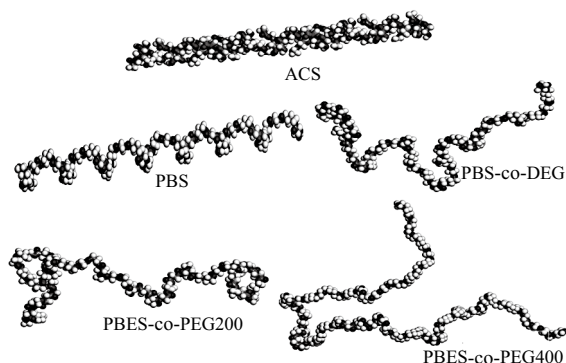


图1 ACS, PBS, PBS-co-DEG, PBES-co-PEG200及 PBES-co-PEG400空间结构模型

2.2 α -淀粉酶降解条件优化

根据前期研究工作,脂肪酶N435的最优降解条件为:磷酸盐(KH_2PO_4 - K_2HPO_4)缓冲液 $\text{pH}=7.2$,温度 45°C ,N435酶浓度 3.0 g/L 。而 α -淀粉酶为笔者首次使用,需对其降解条件进行优化。在前期 α -淀粉酶降解条件优化的单因素试验工作基础上,采用 $L_9(3^3)$ 正交试验表,以(PBES-co-20PEG400)/TPS复合材料为样本,从 α -淀粉酶浓度(A)、 KH_2PO_4 - K_2HPO_4 缓冲液 pH 值(B)、温度(C)等3个单因素中各选取影响较大的3个水平对复合材料进行降解,72 h后取样干燥、称重,按式(1)计算质量损失率,以此衡量酶的降解效果,从而确定 α -淀粉酶的最优降解条件。其中 α -淀粉酶浓度水平取 $3.0, 3.5, 4.0\text{ g/L}$;磷酸盐缓冲液 pH 值取 $6.0, 6.4, 6.8$;温度取 $60, 65, 70^\circ\text{C}$ 。正交试验表设计及结果如表1所示。

通过对表1的直观分析可得各因素不同水平的平均值大小顺序: α -淀粉酶浓度 $K_2>K_1>K_3$,磷酸盐缓冲液 pH 值 $K_3>K_2>K_1$,温度 $K_3>K_1>K_2$ 。 α -淀粉酶降解条件的最优组合为 $A_2B_3C_3$;极差值 $R_B>R_A>R_C$,即 pH 值大小对 α -淀粉酶降解效果的影响最显著。由于 70°C 时不添加 α -淀粉酶的空白对照试验中复合材料质量损失率也大幅度增加,则 70°C 时部分复合材料可能由于高温使分子链断

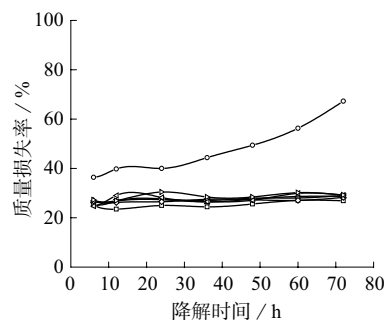
表1 正交试验表设计及结果

试验编号	A/(g·L ⁻¹)	B	C/°C	质量损失率/%	空白对照实验质量损失率/%
1 [#]	3.0	6.0	60	58.64	32.43
2 [#]	3.0	6.4	65	61.21	31.48
3 [#]	3.0	6.8	70	67.70	41.75
4 [#]	3.5	6.0	65	60.07	30.60
5 [#]	3.5	6.4	70	62.62	33.24
6 [#]	3.5	6.8	60	66.17	33.03
7 [#]	4.0	6.0	70	56.97	31.80
8 [#]	4.0	6.4	60	62.42	30.30
9 [#]	4.0	6.8	65	65.88	30.57
K1	62.52	58.56	62.41		
K2	62.95	62.08	62.39		
K3	61.76	66.58	62.43		
极差R	1.19	8.02	0.04		

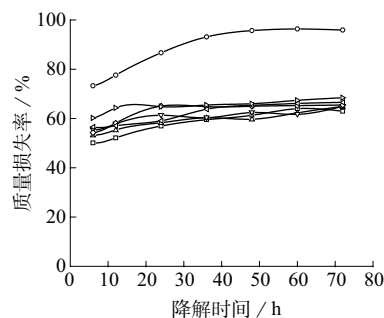
裂导致质量损失率增加,不一定是 α -淀粉酶的作用,因此综合考虑, α -淀粉酶降解条件的最优组合为 $A_2B_3C_2$,即 α -淀粉酶浓度为 3.5 g/L ,磷酸盐缓冲液 pH 值为 6.8 ,温度为 65°C 。

2.3 α -淀粉酶对复合材料降解性能的影响

图2、图3和图4为TPS及PBS/TPS, (PBS-co-DEG)/TPS, (PBES-co-PEG200)/TPS及(PBES-co-PEG400)/TPS复合材料在 α -淀粉酶作用下的质量损失率随降解时间的变化曲线。



(a)



(b)

□—PBS/TPS; ○—TPS; △—PBS-co-5DEG/TPS;
▽—PBS-co-10DEG/TPS; ◇—PBS-co-15DEG/TPS;
◀—PBS-co-20DEG/TPS; ▶—PBS-co-25DEG/TPS
a—未加入 α -淀粉酶; b—加入 α -淀粉酶

图2 TPS及PBS/TPS, (PBS-co-DEG)/TPS复合材料在 α -淀粉酶作用下的质量损失率随降解时间的变化曲线

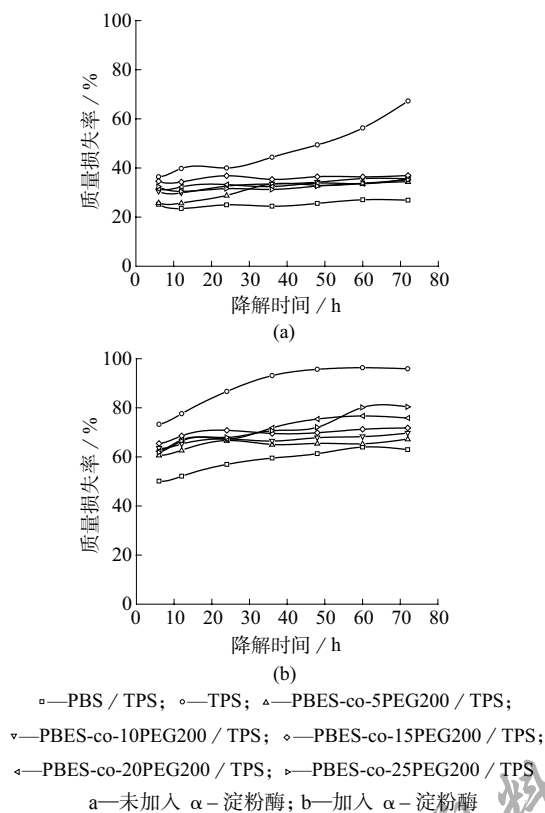


图3 TPS及PBS/TPS, (PBES-co-PEG200)/TPS复合材料在 α -淀粉酶作用下的质量损失率随降解时间的变化曲线

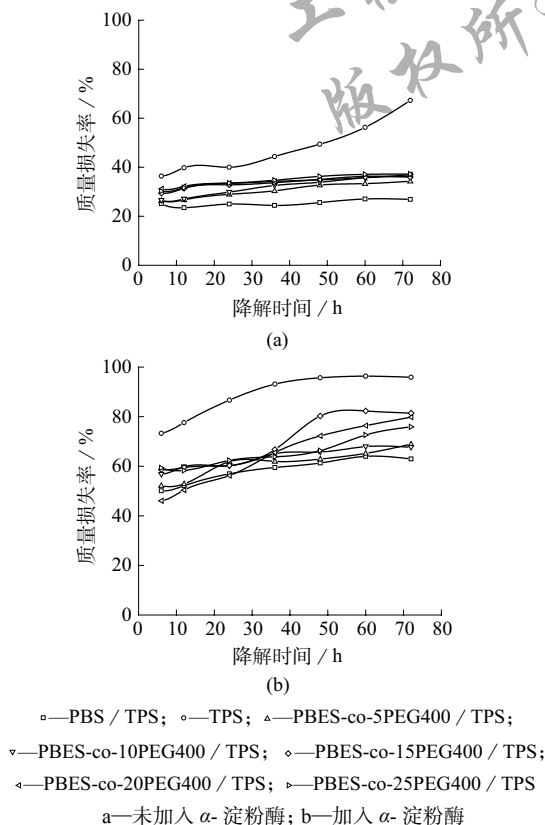


图4 TPS及PBS/TPS, (PBES-co-PEG400)/TPS复合材料在 α -淀粉酶作用下的质量损失率随降解时间的变化曲线

由图2~图4可以看出,复合材料在前6 h内的质量损失率增长较快,未加入 α -淀粉酶时的质量损失率在20%~40%范围内,加入 α -淀粉酶后的质量损失率在40%~70%范围内,表明 α -淀粉酶对这4种复合材料有较强的降解能力。 α -淀粉酶可随机水解直链淀粉或支链淀粉分子非末端的 α -1,4糖苷键,直链淀粉最开始降解时形成 α -1,4糊精,最终产物为麦芽糖及葡萄糖;支链淀粉降解时先形成 α -1,4糊精及分支的 α -1,4: α -1,6糊精,接着 α -1,4糊精及 α -1,4: α -1,6糊精进一步降解,最终产物为麦芽糖、葡萄糖和低聚糖。所以与未加入 α -淀粉酶相比,复合材料在 α -淀粉酶缓冲液中具有较好的降解能力,且质量损失率总体上随着醚链的增长而增大。

由图2~图4还可看出,当降解时间大于6 h后,随着降解时间的延长,复合材料质量损失率继续有所增加,但变化比较平缓。(PBES-co-PEG200)/TPS和(PBES-co-PEG400)/TPS复合材料的质量损失率与(PBS-co-DEG)/TPS及PBS/TPS复合材料相比显著提高,在降解时间达到60 h左右时,其质量损失率最高可达80%左右。复合材料在酶缓冲液中的降解可能包括酶解、水解及磷酸解,其中酶解和水解是降解主要形式,两种作用结果下使复合材料质量损失显著增加。另外,降解速率与材料的结构有关,材料中亲水基团越多,材料降解速率越大,随着醚链的增长复合材料的亲水性增强,由于PEG具有比DEG更长的醚链,故(PBES-co-PEG)/TPS类复合材料的降解性能与(PBS-co-DEG)/TPS复合材料相比显著提高。

另外,在降解后期,随着DEG和PEG含量的增加,即醚链长度的增加,(PBS-co-DEG)/TPS和(PBES-co-PEG200)/TPS复合材料的质量损失率基本成增大趋势,但(PBES-co-PEG400)/TPS复合材料在PEG400含量超过15%后,质量损失率反而有所下降。这是因为当醚链长度增加到一定程度时共聚酯的结晶被完全破坏,复合材料整体呈非晶结构(如图1所示),交联剂、增塑剂等小分子更容易渗透到材料内部进行反应,使得复合材料相容性提高,更加致密有韧性,葡萄糖苷键被酯基更好地屏蔽起来,淀粉酶的活性部位很难接近与之形成复合物,导致复合材料不易被降解,质量损失率降低。

2.4 脂肪酶N435对复合材料降解性能的影响

图5,图6和图7为TPS及PBS/TPS, (PBS-co-DEG)/TPS, (PBES-co-PEG200)/TPS及(PBES-

co-PEG400)/TPS 复合材料在脂肪酶 N435 作用下的质量损失率随降解时间的变化曲线。不添加脂肪酶 N435 的复合材料降解过程包括水解和磷酸解两种方式,添加脂肪酶 N435 后复合材料的降解过程包括酶解、水解和磷酸解 3 种方式。

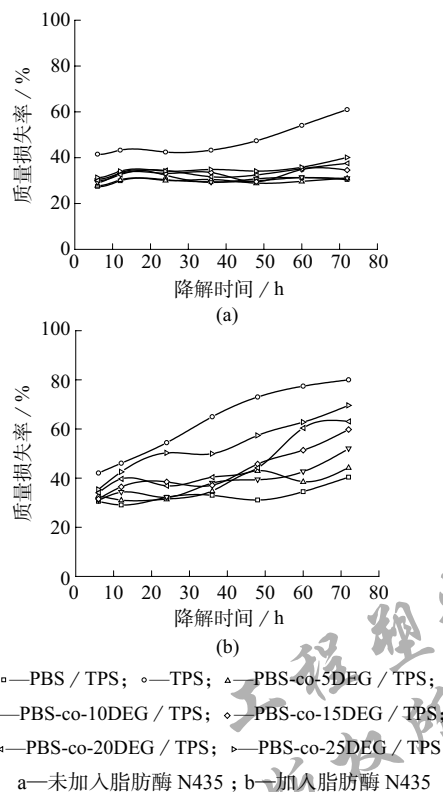


图 5 TPS 及 PBS/TPS, (PBS-co-DEG)/TPS 复合材料在脂肪酶 N435 作用下的质量损失率随降解时间的变化曲线

由图 5、图 6 和图 7 看出,在降解初期 (6 h),脂肪酶 N435 对各复合材料的降解性能影响较小,质量损失率提高的幅度不大,但随着降解时间的延长,各复合材料的降解性能提升明显,脂肪酶 N435 作用 60 h 后, (PBS-co-DEG)/TPS 复合材料的质量损失率最高达到 60% 左右,而 (PBES-co-PEG200)/TPS 和 (PBES-co-PEG400)/TPS 复合材料质量损失率最高可达到 85% 左右,其降解性能总体上优于 (PBS-co-DEG)/TPS 和 PBS/TPS 复合材料,同时也表明此时脂肪酶 N435 对复合材料的降解效果略优于 α -淀粉酶。这是因为一方面脂肪酶 N435 的降解作用是从复合材料的非晶区开始, PEG 的加入扰乱了 PBS 规整的双螺旋结构 (如图 1 所示),使复合材料的结晶度减小,非晶区增加,有利于酶的浸入;另一方面随着醚链含量的增长,共聚酯亲水性增强,有利于复合材料水解,从而导致复合材料质量损失率增加。

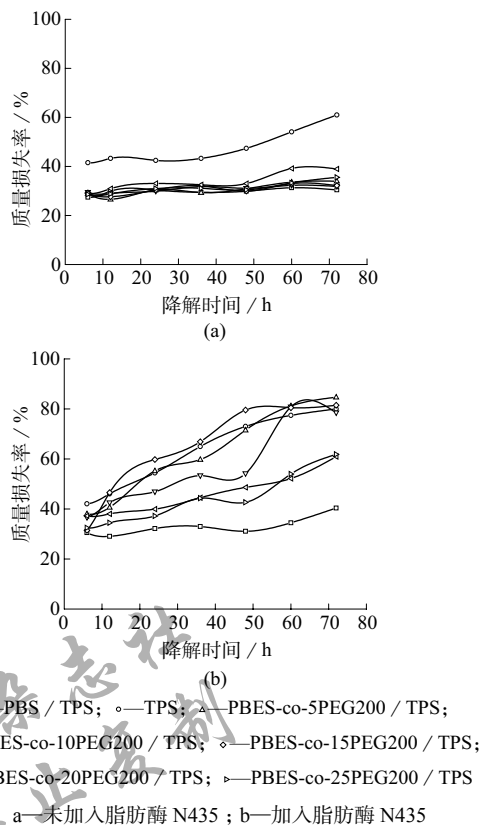


图 6 TPS 及 PBS/TPS, (PBES-co-PEG200)/TPS 复合材料在脂肪酶 N435 作用下的质量损失率随降解时间的变化曲线

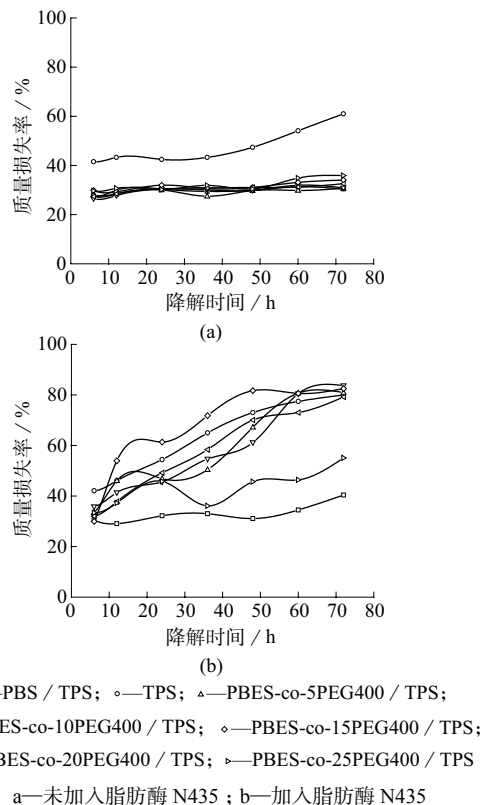


图 7 TPS 及 PBS/TPS, (PBES-co-PEG400)/TPS 复合材料在脂肪酶 N435 作用下的质量损失率随降解时间的变化曲线

可以看出,当PEG200和PEG400含量较低时,随两者含量增加,复合材料的质量损失率呈升高趋势,但当PEG200和PEG400在共聚物中的含量过高时,复合材料的质量损失率反而降低。这是因为醚链含量增加到一定程度时,由于氢键作用导致共聚酯与TPS界面之间结合能增大,复合材料的降解速度减慢,复合材料的质量损失率显著减小。

3 结论

(1) 通过正交试验得出 α -淀粉酶降解PBS基共聚酯/TPS复合材料的最佳条件为温度65℃,磷酸盐缓冲液pH=6.8, α -淀粉酶浓度3.5 g/L。

(2) α -淀粉酶和脂肪酶N435对PBS基共聚酯/TPS复合材料均有较好的降解能力。当降解时间较短(6 h)时, α -淀粉酶对复合材料的降解效果优于脂肪酶N435,但当降解时间超过60 h后,脂肪酶N435的降解效果略优于 α -淀粉酶。

(3) (PBES-co-PEG200)/TPS和(PBES-co-PEG400)/TPS复合材料的降解性能总体上优于(PBS-co-DEG)/TPS及PBS/TPS复合材料,随PEG200和PEG400在共聚物中的含量增加,即醚链含量的增加,相应复合材料的质量损失率呈升高趋势,但当醚链含量较高时,复合材料的质量损失率反而有所下降。

参考文献

- [1] Leejarkpai T, Suwanmanee U, Rudeekit Y, et al. Biodegradable kinetics of plastics under controlled composting conditions[J]. Waste Management, 2011, 31(6):1153-1161.
- [2] B  lard L, Poncin-Epaillard F, Dole P, et al. Plasma-polymer coatings onto different biodegradable polyesters surfaces[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(4):882-892.
- [3] Chiappone A, Gerbaldi C, Roppolo I, et al. Degradable photopolymerized thiol-based solid polymer electrolytes towards greener Li-ion batteries[J]. Polymer, 2015, 75:64-72.
- [4] 黄超群,徐少轶,赵京波,等.由脂肪族二酞胺二醇合成聚酯酰胺及表征[J].高分子学报,2010(5):574-581.
- [5] Huang Chaoqun, Xu Shaoyi, Zhao Jingbo, et al. Synthesis and characterization of polyesteramides derived from aliphatic diisocyanates[J]. Acta Polymerica Sinica, 2010(5):574-581.
- [6] Zhou Liang, Wang Qin, Wen Jianchuan, et al. Preparation and characterization of transparent silk fibroin/cellulose blend films[J]. Polymer, 2013, 54(7):5035-5042.
- [7] Ojijo V, Ray S S. Nano-biocomposites based on synthetic aliphatic polyesters and nanoclay[J]. Progress in Materials Science, 2014, 62(5):1-57.
- [8] Cano A I, Ch  fer M, Chiralt A, et al. Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA[J]. Journal of Food Engineering, 2015, 167(12):59-64.
- [9] T  nase E E, Popa M E, R  p   M, et al. PHB/cellulose fibers based materials:Physical, mechanical and barrier properties[J]. Agriculture and Agricultural Science Procedia, 2015, 6:608-615.
- [10] 张敏,张祎,李成涛,等.亲水改性PBS基共聚酯的N435酶降解差异性及其分子模拟[J].高等学校化学学报,2015,36(3):568-574.
- [11] Zhang Min, Zhang Yi, Li Chengtao, et al. N435 enzymatic degradation difference and molecular modeling of hydrophilic modified PBS-based copolymer[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2015, 36(3):568-574.
- [12] Frampton M B, S  guin J P, Marquardt D, et al. Synthesis of polyesters containing disiloxane subunits:Structural characterization, kinetics, and an examination of the thermal tolerance of Novozym-435[J]. Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic, 2013, 85:149-155.
- [13] 王立刚,胡晨俊,李安东. α -淀粉酶降解淀粉性能研究[J].辽宁化工,2008,37(4):223-226.
- [14] Wang Ligang, Hu Chenjun, Li Andong. Study on degradation of corn starch with α -amylase[J]. Liaoning Chemical Industry, 2008, 37(4):223-226.
- [15] Ernest V, Shiny P J, Mukherjee A, et al. Silver nanoparticles:A potential nanocatalyst for the rapid degradation of starch hydrolysis by α -amylase[J]. Carbohydrate Research, 2012, 352(5):60-64.
- [16] 张敏,苗妮娜,许小玲,等.PBS-co-DEG与热塑性淀粉共混膜的性能研究[J].工程塑料应用,2015,43(3):1-6.
- [17] Zhang Min, Miao Nina, Xu Xiaoling, et al. Study on properties of PBS-co-DEG copolymer and thermoplastic starch blending film[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(3):1-6.

清华大学研发出高强高拉伸水凝胶材料

清华大学化工系谢续明课题组在超强、高拉伸水凝胶材料研究上获得了重要进展,最近和香港城市大学合作使用该凝胶作为固态电解质制备了可自修复、高拉伸的柔性超级电容器。

高分子水凝胶材料在医疗卫生、生物医用、药物缓释、柔性传感等领域有着重要的应用。但通常化学合成的水凝胶由于网络的不均一性,其力学性能尤其强度一般很低,制约了其实际应用。

谢续明课题组经过多年的思考和实践,提出了一种借助

纳米材料制备高强水凝胶的新方法:以纳米刷作为凝胶因子,一步法简洁地构筑了具有多层级交联点的单网络纳米复合物物理水凝胶。由于在拉伸作用下该水凝胶中不同层级交联键可逐次破坏耗散能量,之后可逆物理键的再结合会导致网络均化,使其拉伸强度为通常化学交联水凝胶的数十至百倍,拉伸高达40倍,且切断后可以在自然状态下接触修复。

新制备的柔性超级电容器可以拉伸6倍,卸载后完全回复;且切断后重新对接可以完全自修复,性能得以完整保持。该柔性器件作为电子可穿戴物、电子皮肤等具有重要潜在应用价值。

(中塑在线)