

# 微晶壳聚糖的制备及影响因素\*

王资生, 陈咏梅

(盐城工学院 海洋工程系, 江苏 盐城 224003)

**摘要:**微晶壳聚糖是用天然高聚物壳聚糖为原料制成的,影响微晶壳聚糖制品质量的因素有壳聚糖的浓度、降解时间、反应温度、碱的浓度以及使用超声降解技术等,综合各因素的最佳条件,可以得到结晶度超过85%的微晶壳聚糖制品。

**关键词:**微晶; 壳聚糖; 结晶度; 超声波降解

**分类号:**S985.2

**文献标识码:**A

**文章编号:**1008-5092(2001)01-0019-02

微晶壳聚糖是一种新型的微晶高聚物,它是对天然高聚物壳聚糖进行适当处理得到的。因其具有优越的分子结构而拥有特殊的性质和用途。与其它高聚物相比有很强的氢键结合力,能保持较多的水分,尤其是在亲水性的分散体系中保持水份能力特强。另外还具有极好的成膜性,可广泛应用于纺织、农业、食品、化妆品、制药等行业<sup>[1,2]</sup>。

关于微晶壳聚糖的制备已有报道<sup>[1,3]</sup>,本文的工作就是以此为基础研究影响微晶壳聚糖制品质量的因素,从而找出制备微晶壳聚糖的适宜条件。

## 1 实验

### 1.1 微晶壳聚糖的制备

称取一定量的壳聚糖(盐城市大丰甲壳质厂生产,脱乙酰度为68%,粘度为0.285 Pa·s,分子量为 $1 \times 10^6$ ,无定形结晶)溶于1.5% HAc溶液中,在20℃下搅拌4h,滤除不溶物,将滤液超声降解后,再加热降解数小时,然后用一定浓度的NaOH溶液中和,析出微晶后,调节pH值大于8,抽滤、洗涤,并将产物在60℃下减压干燥,最后研磨、称重<sup>[3]</sup>。

### 1.2 微晶壳聚糖结晶度的测定

用D/max-rB型X射线衍射仪测定样品的结晶度,计算公式为:

$$CrI(\%) = (I_{002} - I_m) \div I_{002} \times 100\%$$

$I_{002}$ 为 $2\theta \approx 20^\circ$ 时的衍射峰强度, $I_m$ 为 $2\theta \approx 10^\circ$ 时的衍射峰强度。

### 1.3 微晶壳聚糖溶液的粘度测定

将微晶壳聚糖制品溶于1.5%的HAc溶液中,壳聚糖的浓度为1.0%,用NDJ-9S型粘度计测定其粘度。

## 2 结果讨论

微晶壳聚糖的制品质量可用结晶度和粘度两项指标来衡量,满意的产品应有较高的结晶度和较低的分子量。实验表明,影响微晶壳聚糖的结晶度和分子量的因素是多方面的。

### 2.1 壳聚糖浓度的影响

壳聚糖的浓度对微晶壳聚糖制品质量的影响结果见表1。从表1可以看出,壳聚糖的浓度变

表1 壳聚糖浓度对微晶壳聚糖质量的影响

Table 1 The effect of the concentration of the chitosan on quality of microcrystalline chitosan

壳聚糖的浓度/%	结晶峰高	结晶度/%	粘度/Pa·s
0.6	4987	76.54	0.089
0.8	4869	76.12	0.085
1.0	5115	77.56	0.090
1.2	5032	77.50	0.090
1.4	5213	76.87	0.115
1.6	5614	77.51	0.160
1.8	5645	78.16	0.162

注:反应温度为70℃,降解时间为3h,5.0%NaOH溶液中和。

\* 收稿日期:2000-08-11

作者简介:王资生(1967-),男,江苏东台市人,盐城工学院讲师,主要从事海涂资源利用与开发研究。

化,对结晶度的影响不大,但对分子量的影响较大。主要是随着壳聚糖浓度的增加,在相同的酸溶液中其酸度会降低,从而减弱了降解反应,故分子量仍然较大。

## 2.2 降解时间的影响

降解是大分子变成小分子的过程,若降解反应中尽可能使分子大小均匀,分子链段有序排列,则可得到高结晶产品。因此,降解时间、温度和降解方式必然会影响产品的结晶度和分子量,实验结果见表 2。实验表明,延长反应时间,则制品的结晶度会增加而分子量降低。

表 2 降解时间对微晶壳聚糖质量的影响

Table 2 The effect of the degradation time on quality of microcrystalline chitosan

反应时间/h	结晶峰高	结晶度/%	粘度/Pa·s
2	4865	62.34	0.158
3	5115	77.56	0.090
4	5364	78.10	0.086
5	5578	78.89	0.084
6	5712	81.21	0.075

注:壳聚糖的浓度为 1.0%,反应温度为 70 °C,5.0% NaOH 溶液中和。

## 2.3 反应温度的影响

温度的影响结果见表 3,实验表明,温度升高,制品的结晶度增加而分子量降低。因此适当提高温度,有助于提高微晶壳聚糖制品的质量。

表 3 降解温度对微晶壳聚糖质量的影响

Table 3 The effect of the degradation temperature on quality of microcrystalline chitosan

反应温度/°C	结晶峰高	结晶度/%	粘度/Pa·s
60	4813	67.12	0.126
70	5115	77.56	0.090
80	4785	77.92	0.041
90	5394	79.21	0.035

注:壳聚糖浓度为 1.0%,降解时间为 3 h,5.0% NaOH 溶液中和。

## 参考文献:

- [1] 姜玲,杨靖先.微晶甲壳胺的制备研究.见:张曼平主编.海洋化学论文选[C].北京:海洋出版社,1994.199~202.
- [2] Struszczyk H, Kivckas O. Microcrystalline chitosan—some areas of application[J]. Br Polym J, 1990, 23(3): 261~265.
- [3] Struszczyk H. Microcrystalline chitosan. I. Preparation and properties of microcrystalline chitosan[J]. J of Applied Polymer Science, 1987, 33: 177~189.

## 2.4 降解方式的影响

壳聚糖的降解方法通常有酸解、热解和氧化降解等。超声波降解是近年来发展的技术,本文将超声降解与酸降解结合起来进行实验,结果发现,将 1.2% 的壳聚糖滤液先超声降解 2 h,再在 70 °C 下降解 3 h,则所得制品的结晶度超过 85%,粘度较低,制品质量较好。

## 2.5 NaOH 溶液浓度对微晶壳聚糖制品质量的影响

微晶的形成在于最后的中和聚集,晶体的大小形状也取决于此。本实验用 NaOH 溶液中和,当溶液的 pH 值大于 8 时,微晶壳聚糖全部析出。NaOH 溶液的浓度决定了微晶的絮凝和沉淀速度,即影响了制品的结晶度和分子量,实验结果见表 4。结果表明,当 NaOH 溶液浓度在 7.0% 左右时,制品质量较好。

表 4 NaOH 溶液浓度对微晶壳聚糖质量的影响

Table 4 The effect of the concentration of NaOH solution on quality of microcrystalline chitosan

NaOH 溶液浓度/%	结晶峰高	结晶度/%	粘度/Pa·s
1.0	4687	57.45	0.269
3.0	4912	70.10	0.201
5.0	5213	79.42	0.102
7.0	5684	86.35	0.080
9.0	5265	76.12	0.100
11.0	5106	70.47	0.105
13.0	4876	68.87	0.082

注:壳聚糖浓度为 1.0%,超声降解 2 h 后,再在 70 °C 下降解 3 h。

## 3 结论

影响微晶壳聚糖制品质量的因素是多方面的,选择适宜的壳聚糖浓度,应用超声降解技术,采用适当的降解时间、反应温度和适当浓度的 NaOH 溶液,可以得到结晶度超过 85% 和分子量较低的微晶壳聚糖产品。

(下转第 38 页)

#### 4 加强预算工作,控制工程造价

##### 4.1 改变预算定额结构,取消定额基价

根据大量的工程资料进行统计测算,编制不带价格的工程量预算定额,采取量价分离的作法。工程量参照定额去做,价格则执行市场价。当然,在确定工程量指标时,应比现在的定额子目更综合一些,以便大大减少预算工作量,增强企业参与市场竞争的能力。

##### 4.2 进一步完善招标与投标制度

在具体实施中,可由招标单位编制实物工程量清单,由竞标单位展开单价或总价竞标,如果工程量一时不清,也可以用单价竞争,结算时按实际发生的合理工程量办理。关于工程量与价格调整的内容在合同中写明。这样,可以大大减少有关工作量,推进招标制度,缩短工程工期,并把企业推向市场。

##### 4.3 强化合同管理

通过竞标形成的价格应是法定价格,任何人、

任何部门都无权更改。涉及价格变更者,应在合同中明确确定。对于一次包死的工程,坚守合同会减少很多麻烦。当然,在确定合同价格时,应考虑一定的风险因素。随着合同签订,彼此的责权利关系即行确定,由此可以强化企业的内部管理,避免各种不正之风的产生。

##### 4.4 加强工程造价编审专业人员资格审查

加强工程造价编审专业人员资格管理,可以提高工程造价编审专业人员业务水平,确保工程估价、概、预、决(结)算和标底的编制和审核质量,维护国家和社会的公共利益,合理确定和有效控制工程造价,保护业主和施工单位的合法权益。根据建设部、人事部联合印发的《造价工程师执业资格制度暂行规定》和《造价工程师执业资格认定办法》以及《江苏省工程建设管理条例》的有关规定,江苏省制定了工程造价编审人员资格管理暂行办法。工程造价编审专业人员实行等级资格制度。工程造价编审专业人员必须取得相应等级的资格证书,才能从事本专业工程造价编审工作。

#### 参考文献:

- [1] 夏完成. 新建项目如何进行造价控制[J]. 建筑管理现代化, 1998, (1): 13 ~ 14.
- [2] 周盛世. 设计阶段的建设项目工程造价控制[J]. 建筑管理现代化, 1998, (3): 37 ~ 38.
- [3] 雷雨. 改革现有预算编制方法, 加强工程造价控制[J]. 建筑管理现代化, 1998, (3): 24.

### The Way of the Control of Project Cost in Construction Item

WU Shen-yi<sup>1</sup>, ZHOU Yi-jue<sup>2</sup>

(1. Department of Construction Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC; 2. Bureau of Water Conservancy of Dongtai, Jiangsu Dongtai 224200, PRC)

**Abstract:** It represent how to undertake the control of project cost by means of project item assessment, decision phase, design phase, practice phase, and the enforce of budget. The effective control of project cost can considerably save the cash of engineering construction. It can also utilize the limit cash to gain the maxium economic and social efficiency.

**Keywords:** project cost; control; design

(上接第 20 页)

### Preparation of Microcrystalline Chitosan and the Influential Factors

WANG Zi-sheng, CHENG Yong-mei

(Department of Ocean Engineering of Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224003, PRC)

**Abstract:** Microcrystalline chitosan is made from natural polymer chitosan. The quality of the product is influenced by several factors, including the concentration of chitosan, degradation time and temperature, the concentration of the aqueous NaOH solution and using of supersonic degradation technique, and so on. Under the optimum conditions of each factor, we can obtain the product of microcrystalline chitosan with CrI (crystallinity index) beyond 85%.

**Keywords:** Microcrystalline; Chitosan; Crystallinity index; Supersonic degradation